

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1933-1934

N° 10

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DU
MÉTHYLARSINATE DE SODIUM

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le mars 1934

PAR

Daniel DARRASSE

Pharmacien
Licencié ès sciences

JURY { MM. LEBEAU, *Président.*
FABRE, *Professeur.*
BEDEL, *Agrégé.*

PARIS

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1934

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1933-1934

N° 10

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DU

MÉTHYLARSINATE DE SODIUM

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

présentée et soutenue le mars 1934

PAR

Daniel DARRASSE

Pharmacien
Licencié ès sciences

JURY { MM. LEBEAU, *Président.*
FABRE, *Professeur.*
BEDEL, *Agrégé.*

PARIS

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1934

Personnel de la Faculté de Pharmacie de Paris

ADMINISTRATION

MM. GUÉRIN, *Doyen*, O. ✱, ☉ I.
LEBEAU, *Assesseur*, O. ✱, ☉ I.
P. DESPORT, *Secrétaire*, ✱, ☉ I.

PROFESSEURS

MM. GUÉRIN, O. ✱, ☉ I.	Botanique générale.
BÉHAL, Membre de l'Institut, G. O. ✱, ☉ I.	Chimie organique.
PERROT, O. ✱, ☉ I.	Histoire naturelle des Médi- caments.
COUTIÈRE, O. ✱, ☉ I.	Zoologie.
LEBEAU, O. ✱, ☉ I.	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, ✱, ☉ I.	Chimie analytique.
GORIS, ✱, ☉ I.	Pharmacie galénique.
TASSILLY, O. ✱, ☉ I.	Physique.
DAMIENS, ✱, ☉ I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. ✱, ☉ I.	Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, ☉ I.	Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, O. ✱, ☉ I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, ✱, ☉ I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, ☉ I.	Professeur sans chaire.

Doyen honoraire : M. RADAIS, O. ✱, ☉ I.

Professeurs honoraires : MM. DELÉPINE, O. ✱, ☉ I. et GUERBET, O. ✱, ☉ I.

CHARGÉS DE COURS

MM. MARC HONNORAT, ✱, ☉ I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. ✱, ☉ I.	Pharmacodynamie.
DELABY, ✱, ☉ I.	Minéralogie.
PICON, ☉ I.	Chimie minérale.
BACH, ☉ I.	Microbiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, ✱, ☉ I.	MM. MASCRÉ, ☉ I.	MM. BEDEL, ☉ I.
PICON, ☉ I.	FLEURY, ☉ I.	RÉGNIER, ☉ I.
	BACH, ☉ I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, ☉ I., agrégé, chargé des T. P. de 1 ^{re} année .	Chimie générale.
FLEURY, ☉ I. et RÉGNIER, ☉ I., agrégés, chargés des travaux de	Chimie analytique.
SOUÈGES, ☉ I.	Micrographie.
LEROUX, ☉ I.	Physique.
DEVAL, ✱, ☉ I.	Microbiologie.
DELABY, ✱, ☉ I., PICON, ☉ I. et MASCRÉ, ☉ I. :	
agrégés, chargés des Travaux généraux de 4 ^e année.	

Bibliothécaire en Chef : M. BERNARD, ☉ I.



ERRATA

Page 27, 6^e ligne

8^e —

lire : $\frac{N}{10}$

au lieu de : $\frac{N}{100}$

A MON MAÎTRE

MONSIEUR PAUL LEBEAU

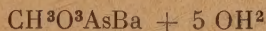
Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris
Officier de la Légion d'honneur

*Hommage respectueux et témoi-
gnage de profonde reconnaissance.*

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MÉTHYLARSINATE DE SODIUM

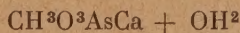
Historique.

L'acide méthylarsinique fut préparé pour la première fois, en 1858, par A. BAEYER (1). Ce savant obtint un monométhylarsinate de baryum et d'argent, en faisant réagir de l'eau de baryte sur le produit d'oxydation de la monométhyldichloroarsine, AsCH_3Cl_2 , par l'oxyde d'argent. Il isola ensuite le monométhylarsinate de baryum, auquel il assigna la formule suivante :



Il prépara l'acide correspondant en traitant le sel de baryum par l'acide sulfurique.

En 1883, un méthylarsinate de calcium :

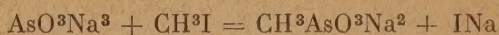


fut décrit par G. MEYER (2) comme résultant de l'action du chlorure de calcium à chaud sur la solution qu'il obtenait en traitant une liqueur alcaline d'arsénite de sodium par l'iodure de méthyle. Il expliqua cette production de méthylarsinate de calcium par la formation préalable d'un méthyl-

(1) A. BAEYER, *Liebig's Ann.*, 1858, t. 107, p. 257.

(2) G. MEYER, *Ber. deuts. chem. gesel.*, 1883, t. 28, p. 1439.

larsinate de sodium conformément à l'équation ci-dessous :



Les travaux de MEYER furent repris en 1888 par KLINGER et KREUTZ (1). Ces auteurs préparèrent le méthylarsinate de sodium, et l'isolèrent en le précipitant de sa solution aqueuse par l'alcool à 50°. Ils n'indiquèrent pas quelle quantité d'eau de cristallisation renfermait ce sel, notant seulement qu'elle était variable suivant le mode de préparation.

Le méthylarsinate de sodium fut introduit en thérapeutique, en 1902, par Armand GAUTIER (2), qui appela l'attention sur la toxicité relativement faible de cet arsenical organique. Il en préconisa l'emploi contre les fièvres paludéennes. Des doses de 0 gr. 05 à 0 gr. 10 de méthylarsinate, en deux ou trois injections hypodermiques, purent être données et elles fournirent de bons résultats là où les sels de quinine avaient échoué.

A partir de cette époque, le méthylarsinate de sodium fut largement employé en thérapeutique. MOUNEYRAT (3) eut l'idée de l'associer à l'acide nucléinique dans le traitement de la tuberculose pulmonaire.

ADRIAN (4) fit l'étude des caractères chimiques du méthylarsinate de sodium, auquel il assigna une teneur en arsenic de 33, 19 %. Il remarqua que les cristaux de ce sel se décomposaient sans fondre, en dégageant des vapeurs à odeur alliée.

D'après lui, la solubilité du sel dans l'eau est la suivante :

A 15°, 100 gr. d'eau dissolvent 47 gr. de sel, soit 32 gr. de sel dans 100 gr. de solution.

A 80°, 100 gr. d'eau dissolvent 125 gr. de sel, soit 55 gr. 5 de sel dans 100 gr. de solution.

(1) KLINGER et KREUTZ, *Liebig's ann.*, 1888, t. 249, p. 147.

(2) A. GAUTIER, *C. R.*, 1902, t. 134, p. 329.

(3) MOUNEYRAT, *C. R.*, 1902, t. 134, p. 667.

(4) ADRIAN, *Bull. de Thérap.*, 1902, t. 143, p. 418.

Ce sel est insoluble dans l'alcool à 95°, peu soluble dans l'alcool à 50°. Il est relativement stable en solution aqueuse, et les cristaux sont légèrement efflorescents à l'air.

L'auteur mentionna que certains sels commerciaux contenaient une quantité d'eau de cristallisation plus grande que celui dont il s'était servi pour son étude. Cette différence d'hydratation donnait lieu à un abaissement de la teneur en arsenic de 6 % environ.

A. GAUTIER (1) considéra le méthylarsinate de sodium comme possédant deux molécules d'eau de cristallisation et titrant 34,1 %, d'arsenic. Il proposa d'appeler ce nouveau médicament « Arrhénal méthylque », comme étant le plus simple des termes de la série arrhénique (2).

A la même époque, SOULARD (3) entreprit une étude assez étendue des propriétés du méthylarsinate de sodium. Nous analyserons aussi brièvement que possible son important mémoire.

L'auteur, partant d'un échantillon préparé par lui-même au moyen d'acide méthylarsinique, et auquel il compara différents produits commerciaux, détermina la teneur en eau de cristallisation en arsenic et en sodium.

1° *Dosage de l'eau de cristallisation.* — Le produit chauffé à l'étuve à 100° perd de l'eau, mais le départ n'est total qu'à 120°.

2° *Dosage de l'arsenic.* — Pour être sûr que le résidu de la dessiccation était bien du méthylarsinate de sodium, SOULARD effectua le dosage de l'arsenic et celui du sodium sur le produit desséché. A cet effet, il transforma le méthylarsinate en arséniate de sodium par un mélange oxydant comprenant du carbonate de potassium, du carbonate de sodium et de l'azotate de potassium.

(1) A. GAUTIER, *Bull. de thérap.*, 1902, t. 143, p. 424.

(2) La série arrhénique comprend l'ensemble des médicaments arsenicaux organiques ; arrhénique venant du grec *αρρηνη*, forme archaïque de *αρσεν* d'où le mot arsenic est sorti.

(3) SOULARD, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1902, t. 42, p. 109.

L'arséniate formé fut dosé par une solution d'azotate d'uranium titrée en suivant une méthode comparable à celle que l'on emploie dans le dosage volumétrique des phosphates.

3^o *Dosage du sodium.* — Il fut effectué pondéralement à l'état de chlorure, par chauffage du méthylarsinate de sodium avec de l'acide chlorhydrique jusqu'au rouge sombre puis, comme moyen de contrôle, le chlorure de sodium obtenu fut titré volumétriquement à l'aide d'azotate d'argent.

Les résultats de cette analyse sont consignés dans le tableau I.

TABIEAU I.

Aspect des échantillons	Point de fusion	Perte de poids à 100°	Perte de poids à 120°	Dosage du sel desséché à 120°		
				As	Na	$\frac{\text{As}}{\text{Na}}$
—	—	%	%	%	%	—
N ^o 1. Petits cristaux incolores légèrement humides	125-128°	34,6	38,6	41,2	24,5	1,68
N ^o 2. Cristaux blancs plus ou moins gros.....	135-140°	32,9	37,0	40,8	24,8	1,64
N ^o 3. Poudre blanche cristalline	160°	31,4	35,5	41,3	24,7	1,67
N ^o 4. Cristaux blancs plus ou moins gros.....	150°	32,6	36,6	40,9	24,5	1,67
N ^o 5. Poudre blanche cristalline	160°	31,3	35,4	40,5	24,6	1,65
N ^o 6. Gros cristaux transparents préparés par l'auteur	135-140°	32,9	37,1	40,6	24,9	1,63
Chiffre théorique calculé d'après la formule						
$\text{CH}^3\text{AsO}^3\text{Na}^2$				40,7	25,0	1,63

Nota : $\text{CH}^3\text{AsO}^3\text{Na}^2$, 5 OH^2 contient théoriquement 32,9 % d'eau
 et $\text{CH}^3\text{As}^3\text{ONa}^2$, 6 OH^2 — 37,0 % —

La valeur du rapport $\frac{\text{Arsenic}}{\text{sodium}}$, toujours supérieure à celle que doit donner la formule du méthylarsinate, provenait, d'après l'auteur, d'un léger excès d'acide méthylarsinique dans les produits examinés.

SOULARD étudia ensuite l'action de la chaleur sur le sel cristallisé : il constata d'abord la fusion aqueuse du produit chauffé en tube fermé. Il admit que les divergences observées dans les points de fusion (voir tableau I) étaient dues à des teneurs différentes en eau d'hydratation. L'auteur nota également que les déterminations variaient sensiblement avec les conditions expérimentales, et en particulier avec la grandeur des tubes employés.

Le produit chauffé à 300° dans une capsule de porcelaine dégageait des vapeurs blanches à odeur alliacée, puis, après calcination complète, le résidu analysé était formé uniquement d'arséniate trisodique.

La composition de ce résidu fut confirmée notamment par le dosage de l'arsenic et du sodium. L'auteur fut conduit à penser que trois molécules de méthylarsinate se décomposaient en donnant deux molécules d'arséniate trisodique, car le rapport du poids du résidu à celui du méthylarsinate primitif avait pour valeur le chiffre théorique de 0,756 ; d'autre part, le rapport de l'arsenic contenu dans le résidu équivaut, à peu de chose près, aux deux tiers de l'arsenic renfermé dans le méthylarsinate initial.

D'après ce chimiste, le méthylarsinate de sodium à six molécules d'eau a tendance à s'effleurir à l'air, en perdant environ 2,5 % de son poids ; dans ce cas, il contient cinq molécules et demie d'eau. Si l'atmosphère est saturée d'humidité, le méthylarsinate augmente de 1/10 de son poids environ.

Solubilité dans l'eau à 15° :

100 parties d'eau dissolvent 39,5 p. de méthylarsinate anhydre, soit 81,8 p. de méthylarsinate à 6 OH².

Ou bien 100 gr. de solution saturée contiennent 28 gr. 3 de méthylarsinate anhydre, soit 45 gr. de méthylarsinate à 6 OH².

SOULARD fit une étude acidimétrique de l'arrhénal, d'où il ressort qu'une analyse du sel par addition d'acide titré est difficile, le virage étant peu précis.

Vers la même époque, FALIÈRES (1) indiqua un dosage du méthylarsinate de sodium, basé sur la précipitation du méthylarsinate par une liqueur titrée d'azotate d'argent employée en excès ; cet excès fut dosé par une solution titrée de chlorure de sodium, à l'aide de chromate comme indicateur. Il remarqua que le méthylarsinate d'argent, quoique très légèrement soluble dans l'eau, est complètement insoluble dans une solution décimale d'azotate d'argent. Il nota également qu'à l'étuve à 120-130° le sel perdait six molécules d'eau, qu'il reprenait en grande partie par simple exposition à l'air. Et, ce qui explique d'après lui les différences d'hydratations qui ont été successivement attribuées à ce sel, c'est la rapidité avec laquelle s'hydrate le sel anhydre. L'auteur a trouvé qu'en effet ce dernier gagnait à l'air, en cinq minutes, une quantité d'eau de l'ordre de 13 % de son poids, et le double environ dans les quarante minutes suivantes.

Pour le dosage volumétrique du méthylarsinate, ASTRUC (2) ajouta à une prise d'essai dissoute dans l'eau, et additionnée d'acide rosolique, un acide titré jusqu'à virage de cet indicateur. De cette manière, l'auteur trouva pour l'arrhénal cinq molécules d'eau de cristallisation.

ADRIAN et TRILLAT (3) reprirent l'étude de ce sel, en vue de fixer son degré d'hydratation. Pour cela, ils dosèrent l'arsenic :

(1) FALIÈRES, *J. P. C.*, 1902, t. 15, p. 466.

(2) ASTRUC, *C. R.*, 1902, t. 134, p. 660.

(3) ADRIAN et TRILLAT, *C. R.*, 1902, t. 134, p. 1231.

1° À l'état de pyroarséniate de sodium, obtenu en chauffant le méthylarsinate avec de l'acide azotique et en calcinant le résidu au rouge sombre ;

2° À l'état de pyroarséniate de magnésium.

Ils constatèrent que les résultats fournis par ces dosages correspondaient, aux erreurs d'expérience près, au sel à six molécules d'eau. Ce fait fut confirmé en déterminant la perte de poids de l'eau de cristallisation après plusieurs heures de dessiccation à 130°.

Ces auteurs, après avoir rejeté les méthodes volumétriques qui utilisaient l'emploi d'indicateurs colorés, comme occasionnant des erreurs pouvant aller jusqu'à 25 %, modifièrent le procédé de dosage de l'arrhénal indiqué par FALIÈRES, en évoluant l'excès de solution titrée d'azotate d'argent au moyen de sulfocyanure d'ammonium.

Ils tinrent compte, dans les résultats, de la solubilité du méthylarsinate d'argent, en introduisant un coefficient de correction : 50 cm³ d'une solution saturée de ce sel à 15° exigent 0 cm³ 5 de sulfocyanure de titre 0,1051.

En 1904, BAUD (1) fit paraître un mémoire « Sur l'acide diméthylpyroarsinique », dans lequel il mit en évidence l'existence de ce corps de formule :



dont le sel de sodium provenait de l'action de la chaleur sur le méthylarsinate monosodique. Il montra en outre que le monométhylarsinate disodique anhydre, chauffé au bain d'huile à 140° dans un courant de gaz carbonique, absorbe ce gaz en donnant du carbonate de sodium et du diméthylpyroarsinate de sodium ; ce produit fournit, par dissolution dans l'eau, le méthylarsinate monosodique.

ASTRUC, soit en collaboration avec BAUD (2), soit

(1) BAUD, *C. R.*, 1904, t. 139, p. 411.

(2) ASTRUC et BAUD, *C. R.*, 1904, t. 139, p. 212; et 1907, t. 144, p. 1345.

seul (1), publia différents travaux sur la thermochimie et l'acidimétrie de l'acide méthylarsinique.

BOUGAULT (2) étudia l'action du réactif hypophosphoreux sur l'arrhéнал et sur l'atoxyl ; il mit au point une méthode de recherche des cacodylates dans les méthylarsinates, ainsi qu'un dosage de l'arrhéнал. En voici le principe : le méthylarsinate réduit par le réactif hypophosphoreux donne du méthylarsenic, sans production d'arsenic ; on oxyde le méthylarsenic formé par une solution décinormale d'iode ajoutée en excès. La réaction est quantitative, et l'on dose l'excès d'iode à l'hyposulfite.

En 1913, FAVREL (3) précisa la préparation de l'arrhéнал. Il remarqua que, lorsqu'on préparait le méthylarsinate de sodium par la méthode de MEYER, en suivant ses seules indications, on n'obtenait pas le corps à l'état de pureté, et que les rendements n'étaient pas satisfaisants. L'auteur donna un mode opératoire précis ; finalement, il précipitait le méthylarsinate de sa solution concentrée à pellicule par trois fois son volume d'alcool à 90°. Le rendement de l'opération était de 95 à 98 %, et le produit cristallisé avec six molécules d'eau était rigoureusement pur.

Le méthylarsinate de sodium est inscrit à la Pharmacopée française depuis 1908. Il y figure avec cinq molécules d'eau d'hydratation. Les cristaux non efflorescents à l'air doivent abandonner sensiblement 33 % de leur poids entre 120° et 130°.

Les Pharmacopées belge (4), italienne (5) et espagnole (6) mentionnent le méthylarsinate de sodium dans leurs dernières éditions. La première lui attribue cinq molécules d'eau d'hydratation, les autres : six. La quantité d'eau perdue par le sel cristallisé, sous l'influence d'une élévation de tem-

(1) ASTRUC, *Bull. Soc. Chim.*, 1909, t. 5, p. 807.

(2) BOUGAULT, *J. P. C.*, 1903, t. 17, p. 97 et 1907, t. 26, p. 13.

(3) FAVREL, *Bull. Sc. Pharm.*, 1913, t. 20, p. 337.

(4) *Pharmacopée belge*, 4^e éd., 1930, p. 422.

(5) *Pharmacopée italienne*, 8^e éd., 1930, p. 775.

(6) *Pharmacopée espagnole*, 5^e éd., 1929, p. 372.

pérature, est exprimée de diverses façons suivant les différentes Pharmacopées :

La Pharmacopée belge note qu'elle doit être de 33 % à 100° ;

La Pharmacopée italienne note qu'elle doit être de 32, 8 à 36,9 % à 120-130°.

La Pharmacopée espagnole note qu'elle doit être de 37 % par dessiccation (sans indication de température).

Il semble résulter de l'exposé de ces recherches que le méthylarsinate de sodium peut être obtenu avec cinq ou six molécules d'eau entre des limites de température assez rapprochées. En outre, il existe une indétermination sur l'état d'hydratation du sel stable à la température ordinaire.

Nous nous sommes proposé de préciser ces différents points, et d'étendre en outre nos connaissances sur cet important médicament chimique.

Nous avons divisé l'exposé de notre travail en quatre parties :

I. — ANALYSE DU MÉTHYLARSINATE DE SODIUM COMMERCIAL PURIFIÉ.

A. — *Dosage de l'arsenic :*

1° Après destruction de la matière organique.

2° Sans destruction de la matière organique.

B. — *Dosage du Sodium.*

C. — *Dosage de l'eau de cristallisation.*

II. — SOLUBILITÉ DANS L'EAU ET LES LIQUIDES ORGANIQUES.

III. — ETUDE DE LA DÉSHYDRATATION DU MÉTHYLARSINATE DE SODIUM CRISTALLISÉ.

IV. — DÉCOMPOSITION DU SEL, SOUS L'ACTION DE LA CHALEUR, DANS LE VIDE.

Nous avons effectué ces travaux au laboratoire de pharmacie chimique de la Faculté de Pharmacie de Paris, sous la direction de M. le Professeur LEBEAU. Nous sommes heureux de pouvoir lui adresser ici nos remerciements les plus sincères, pour avoir bien voulu nous accueillir ces dernières années dans son laboratoire. Qu'il soit assuré de nos sentiments très respectueusement dévoués et de notre profonde affection.

Nous nous souviendrons avec reconnaissance que M. G. COURTOIS, assistant du Cours de Pharmacie chimique, nous a servi de guide précieux durant notre travail. Nous le remercions vivement des conseils qu'il nous a prodigués.

CHAPITRE PREMIER

Analyse du méthylarsinate de sodium commercial purifié.

PURIFICATION DU SEL.

Nous nous sommes servi, dans tout le cours de notre travail, d'un échantillon de méthylarsinate de sodium provenant d'un sel commercial, purifié de la façon qu'a indiquée FAVREL dans l'étude de la préparation de ce composé chimique (1).

A une solution concentrée de méthylarsinate commercial, contenant 60 parties de sel pour 100 parties d'eau, on ajoute trois fois son volume d'alcool à 95°. Le sel précipite, on décante les liqueurs mères ; les cristaux sont essorés et séchés ensuite à l'air.

ESSAIS DE PURETÉ.

A cet échantillon ainsi obtenu, nous avons appliqué, en les précisant, les essais de pureté mentionnés à la Pharmacopée, qui comprennent la recherche de l'arsenic minéral et celle du cacodylate.

RECHERCHE DE L'ARSENIC MINÉRAL. — Pour déceler l'arsenic minéral, la Pharmacopée française indique qu'une solution aqueuse de méthylarsinate de sodium, soumise à l'ac-

(1) FAVREL, *loc. cit.*

tion d'un courant d'acide sulfhydrique, ne doit pas fournir de précipité.

Dans les conditions mentionnées ci-dessus, il n'y a aucune formation de sulfure d'arsenic au sein d'une solution de méthylarsinate additionnée d'anhydride arsénieux. Pour voir apparaître ce dernier, il y a lieu d'opérer cette recherche en milieu légèrement chlorhydrique.

La Pharmacopée italienne fait effectuer cette caractérisation de la façon suivante :

« La solution de 0 gr. 5 du sel dans 5 cm³ d'eau, acidifiée par l'acide chlorhydrique, ne doit ni jaunir, ni précipiter par l'acide sulfhydrique. »

En opérant ainsi, nous avons constaté, avec un sel pur, la formation, non seulement d'un précipité jaune pâle, mais aussi celle de gouttelettes huileuses, tandis que la liqueur prend une odeur spéciale nauséabonde.

A vrai dire, SOULARD avait déjà critiqué ce mode de recherche de l'arsenic minéral, en signalant qu'il se produisait normalement un précipité, formé par un mélange de soufre, de mono et bi-sulfures de méthylarsine, qu'il serait possible de confondre avec le sulfure d'arsenic (1).

Nous avons été amené de ce fait à préciser dans quelle limite de concentration il fallait opérer pour éviter la formation de sulfure de méthylarsine. Une étude systématique nous a permis d'établir que la solution ne devait pas avoir une teneur en sel supérieure à 2 %, la liqueur étant elle-même additionnée d'acide chlorhydrique jusqu'à réaction faiblement acide au tournesol.

Le mode opératoire adopté est le suivant :

La solution de 0 gr. 20 de méthylarsinate exempt d'arsenic minéral dans 10 cm³ d'eau, acidifiée avec 0 cm³ 25 d'acide chlorhydrique officinal dilué à 1/10, ne donne ni coloration, ni précipité jaune par action d'un courant d'acide sulfhydrique. En raison de la dilution indispensable, cet essai ne permet pas de caractériser plus de 0 mgr. 2 d'arsenic

(1) SOULARD, *loc. cit.* ; KLINGER et KREUTZ, *loc. cit.*

minéral en solution ; il en résulte que sa sensibilité est assez faible, et seulement de l'ordre de 1 ‰.

Pour accroître la sensibilité, nous avons reconnu qu'il y avait intérêt à utiliser comme réactif l'azotate d'argent, qui donne avec le méthylarsinate de sodium un précipité de méthylarsinate d'argent blanc, mais coloré si ce corps contient de l'arsenic minéral, même en très petite quantité.

C'est ainsi que 2 cm³ d'une solution de méthylarsinate de sodium à 20 %, correspondant à 0 gr. 40 du sel, additionnés de 0 mgr. 01 d'arsenic minéral, soit sous forme d'anhydride arsénieux, soit sous forme d'arséniate disodique, puis traités par un excès d'azotate d'argent, soit 5 cm³ de solution à 10 %, fournissent un précipité nettement teinté, soit en jaune dans le cas de l'arsenic trivalent, soit en rouge dans le cas de l'arsenic pentavalent. On décèle de cette manière 1 pour 40.000 d'arsenic minéral dans le méthylarsinate de sodium.

Pour des quantités plus faibles d'arsenic minéral, et voisines de 1/100.000, la teinte du précipité n'est plus appréciable que par comparaison avec un précipité de méthylarsinate d'argent pur.

RECHERCHE DU CACODYLATE. — Une solution chlorhydrique d'acide hypophosphoreux ne doit dégager aucune odeur de cacodyle, en présence de méthylarsinate de sodium pur. BOUGAULT indique que la réaction est catalysée par l'iode et que, de cette manière, il est possible de déceler 1/20 de mgr. de cacodylate de sodium.

Nous avons conduit l'essai de la façon suivante :

1 cm³ de solution de méthylarsinate de sodium à 20 %, placé dans un tube à essai, a été additionné de 10 cm³ de réactif hypophosphoreux (1) et de deux gouttes de solution

(1) Composition du réactif hypophosphoreux : on dissout 20 gr. d'hypophosphite de sodium dans 20 cmc. d'eau ; après addition de 200 cmc. d'acide chlorhydrique concentré, il se fait un précipité de chlorure de sodium que l'on sépare par filtration sur coton.

d'iode N/10. Le tube a été bouché. Nous n'avons pas observé d'odeur alliagée, même après 24 heures.

Pour apprécier la sensibilité du procédé, nous avons effectué quatre expériences dans les mêmes conditions que précédemment, mais en ajoutant à la solution de méthylarsinate de sodium :

Dans un 1 ^{er} tube	0 mgr. 001 de cacodylate de sodium.	
Dans un 2 ^e tube	0 mgr. 005	—
Dans un 3 ^e tube	0 mgr. 01	—
Dans un 4 ^e tube	0 mgr. 05	—

Après 24 heures de contact à froid, les tubes 3 et 4 présentaient une odeur alliagée fort nette ; pour le tube n° 2, l'odeur, quoique sensible, était excessivement légère.

On voit qu'il est donc possible de caractériser de cette manière au moins 1 pour 20.000 de cacodylate dans le méthylarsinate de sodium.

Le méthylarsinate de sodium utilisé au cours de notre étude répondait aux deux essais décrits ci-dessus.

A. — Dosage de l'arsenic.

Le dosage de l'arsenic a été effectué au moyen :

- 1^o de méthodes d'ordre général nécessitant la destruction préalable de la matière organique ;
- 2^o de techniques particulières pour lesquelles il n'y a pas lieu de faire intervenir ce traitement.

1^o Dosage après destruction de la matière organique.

Parmi les nombreuses méthodes de destruction de la matière organique décrites par les auteurs, nous avons cherché à appliquer au méthylarsinate celles qui, jusqu'ici, ont été les plus employées dans le cas de l'analyse des divers médicaments organo-arsénicaux.

a) DESTRUCTION PAR LE MÉLANGE SULFONITRIQUE. — Ce procédé est indiqué dans la Pharmacopée française pour l'atoxyl (1).

Une prise d'essai de 0 gr. 20 environ de méthylarsinate de sodium est introduite dans un ballon de Kjeldhal avec un mélange de 10 cm³ d'acide sulfurique et de 1 cm³ d'acide azotique. On chauffe pendant deux heures. Après refroidissement, on verse le tout dans une capsule, et l'on fait bouillir avec 50 cm³ d'eau, jusqu'à évaporation presque totale. On recommence une seconde fois cette opération, afin d'éliminer les composés nitrés formés.

L'arsenic, ainsi minéralisé, est à l'état pentavalent en solution très acide, ce qui est gênant pour le dosage ultérieur de l'arsenic, car s'il est effectué par iodométrie, ou par pesée à l'état de pyroarséniate de magnésium, on est amené à neutraliser la liqueur de titrage. Il est donc nécessaire d'ajouter une grande quantité, soit de bicarbonate de potassium dans le cas du dosage volumétrique, soit d'ammoniaque dans le cas du dosage gravimétrique. De plus, cette technique de destruction est assez longue, en raison des deux évaporations successives qu'elle comporte.

b) DESTRUCTION PAR LE MÉLANGE SULFOPERMANGANIQUE. — La Pharmacopée française a adopté ce procédé, préconisé par LEHMANN (2) pour la destruction de l'arsénobenzol.

On emploie le permanganate de potassium en milieu sulfurique : 10 cm³ d'acide sulfurique et 1 gr. de permanganate de potassium pour 0 gr. 2 de prise d'essai. On chauffe une demi-heure. Les oxydes de manganèse formés sont dissous par addition d'azotite de potassium, puis on fait bouillir la liqueur avec de l'eau, pour chasser les vapeurs nitreuses. On ajoute goutte à goutte une solution décimale de permanganate jusqu'à coloration rose, afin d'oxyder l'azotite de potassium en excès. L'arsenic est sous forme d'arséniate.

(1) Anilarsinate de sodium. Suppl. du *Codex*, 1926, p. 44.

(2) LEHMANN, *Apoth. Zeit.*, 1911, t. 26, p. 203.

c) DESTRUCTION PAR LE MÉLANGE AZOTATE ET OXYDE DE MAGNÉSIUM. — POURSAIN (1) a appliqué à la destruction des différents méthylarsinates la technique générale préconisée par KOHN-ABREST (2).

On mélange dans un creuset 0gr. 20 de prise d'essai avec une quantité égale de magnésie calcinée et 6 cm³ de solution d'azotate de magnésium à 20 %. Après évaporation, soit à l'étuve, soit sur amiante, le mélange desséché est calciné, puis dissous dans 30 cm³ d'acide chlorhydrique à la concentration de 150 cm³ d'acide officinal par litre. La liqueur contient alors tout l'arsenic à l'état d'arséniate.

Ce dernier mode de destruction est rapide et simple ; nous l'avons utilisé le plus souvent.

MODES DE DOSAGE DE L'ARSENIC.

La matière organique du méthylarsinate, une fois détruite, nous avons effectué le dosage de l'arsenic :

- a) volumétriquement par iodométrie ;
- b) pondéralement à l'état de pyroarséniate de magnésium.

a) PAR IODOMÉTRIE. — Ce dosage utilise la réaction réversible :



L'arsenic pentavalent est entièrement réduit à l'état d'arsenic trivalent par l'iodure de potassium, avec libération correspondante d'iode lorsque le milieu est acide ; la réaction inverse est totale lorsque le milieu est alcalin.

FLEURY (3), dans une étude critique de ce mode de dosage, a montré qu'il ne fallait pas se contenter de réduire l'arsé-

(1) POURSAIN, Thèse doctorat de l'Université de Nancy (Pharmacie); 1926.

(2) KOHN-ABREST, *C. R.*, 1920, t. 171, p. 1179.

(3) FLEURY, *J. P. C.*, 1920, t. 21, p. 385.

niée à doser par l'iodure de potassium en solution acide, à la température du bain-marie, et de titrer l'iode formé à l'aide d'hyposulfite. Il peut, en effet, y avoir des causes d'erreurs dues à ce que la production d'iode ne provient pas uniquement de la réduction de l'arséniate, mais aussi probablement de l'oxydation de l'iodure par l'oxygène dissous dans la solution. Pour remédier à cet inconvénient, il est nécessaire de continuer le dosage en oxydant par l'iode en milieu alcalin l'arsénite formé. Par conséquent, après avoir titré l'iode libéré à l'aide de l'hyposulfite, on ajoute du bicarbonate de potassium pour neutraliser la liqueur et passer en milieu alcalin, et l'on dose finalement l'arsénite avec une solution titrée d'iode.

Une autre cause d'erreur possible est la production, dans certains cas, d'un précipité blanc au moment de la réduction de l'arséniate par l'iodure de potassium. Il s'agit d'un corps dont la composition serait en accord avec la formule $2\text{As}^2\text{O}^3$, IK. Cette précipitation dépend de la concentration des différents réactifs, et de leurs proportions respectives.

Pour éviter la formation de ce précipité, et obtenir de bons résultats, FLEURY a fixé les conditions dans lesquelles on doit opérer : l'arséniate à doser est dissous dans un volume d'eau supérieur à 30 cm^3 pour des quantités d'arséniate équivalentes à 50 cm^3 I N/10. On y ajoute 1 cm^3 HCl officinal pour 10 cm^3 de solution aqueuse. On met au bain-marie pendant cinq minutes et, après addition de 25 % d'iodure de potassium, on laisse encore cinq à dix minutes au bain-marie ; la solution refroidie est décolorée exactement par de l'hyposulfite décimal, on ajoute du bicarbonate de potassium jusqu'à alcalinité, puis l'on titre par la liqueur d'iode.

1 cm^3 de solution décimale d'iode correspondant à 0 gr. 00375 d'arsenic, si l'on en a employé $V\text{ cm}^3$ dans le dosage iodométrique, la quantité d'arsenic % contenue dans la prise d'essai P sera donnée par la formule :

$$\frac{V \times 0,00375 \times 100}{P}$$

Les résultats obtenus à partir du méthylarsinate de sodium, après destruction de la matière organique au moyen des différents procédés décrits ci-dessus, et dosage par la technique iodométrique, sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Mode de destruction de la matière organique	Prise d'essai	As trouvé	As %
	gr.	gr.	
Mélange sulfonitrique	{ 0,2062 0,1923 0,2024	{ 0,0531 0,0493 0,0521	{ 25,75 25,66 25,75
Mélange sulfopermanganique	{ 0,1814 0,1972	{ 0,0467 0,0508	{ 25,73 25,76
Mélange azotate et oxyde de ma- gnésium	{ 0,1925 0,2146	{ 0,0497 0,0551	{ 25,81 25,67

b) PAR PESÉE À L'ÉTAT DE PYROARSÉNIATE DE MAGNÉSIUM. — La méthode de destruction par la magnésie convient bien dans ce cas.

L'arséniate dissous en liqueur chlorhydrique est neutralisé par de l'ammoniaque diluée; par addition d'ammoniaque concentrée, l'arséniate ammoniaco-magnésien précipite. Dans ces conditions, il n'est pas nécessaire d'ajouter de mixture magnésienne, puisque la solution contient du chlorure de magnésium et du chlorure d'ammonium.

Après avoir recueilli sur filtre le précipité, celui-ci est directement dissous au moyen de quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué. L'arséniate ammoniaco-magnésien est précipité de cette liqueur par l'ammoniaque, séparé par filtration, lavé à l'ammoniaque diluée, et séché: la calcination, effectuée en prenant les précautions nécessaires pour éviter toute perte en arsenic, le transforme en pyroarséniate de magnésium qui, finalement, est pesé, soit p son poids. Etant donné que 310 gr. de ce corps renferment 150 gr. d'arsenic, le pourcentage P en arsenic dans la prise d'essai sera :

$$P \% = \frac{100 \cdot \times 150 \times p}{310 \times P}$$

Nous donnons ci-dessous les résultats trouvés par le procédé pondéral, la minéralisation de l'arsenic ayant été réalisée en utilisant les modes opératoires précédents,

TABLEAU III.

Mode de destruction de la matière organique	Prise d'essai	As ² O ⁷ Mg ² trouvé	As %
Mélange sulfonitrique	{ 0,4864 0,5320	0,2578 0,2828	25,65 25,71
Mélange azotate et oxyde de ma- gnésium	{ 0,2900 0,3139	0,1530 0,1664	25,53 25,65

2° Dosage sans destruction de la matière organique.

a) PROCÉDÉ BOUGAULT. — Pour doser l'arsenic dans le méthylarsinate de sodium, BOUGAULT a décrit un procédé (1) qui repose sur la réduction de l'arrhénal en méthylarsenic (CH³As)ⁿ par le réactif hypophosphoreux.

La prise d'essai de 0 gr. 15 à 0 gr. 20 est dissoute dans 1 à 2 cm³ d'eau, on ajoute 15 à 20 cm³ de réactif hypophosphoreux (2) ; après avoir laissé en contact à froid pendant 12 heures, la réduction est complète. Le méthylarsenic, obtenu sous forme de précipité noir pulvérulent, ne contient pas d'arsenic libre. On lilue la liqueur avec 15 à 20 cm³ d'eau, on recueille le précipité sur un filtre, on le lave, puis, sans le retirer du filtre, on l'introduit dans un verre contenant une quantité d'iode titré employée en excès, soit 50 cm³ d'iode N/10. Il faut avoir soin d'agiter fréquemment, et de dilacérer le filtre avec un agitateur. Après un quart d'heure la réaction est terminée : l'oxydation du méthylarsenic par l'iode est quantitative. L'excès d'iode est dosé avec une solution décimormale d'hyposulfite. On calculera les résultats, en sachant que le méthylarsenic, produit par la décompo-

(1) BOUGAULT, *loc. cit.*

(2) Composition du réactif hypophosphoreux : voir p. 17, note 1.

sition d'une molécule d'arrhénal, exige quatre atomes d'iode, comme l'indique la réaction :



Soit v le volume de solution décimale d'hyposulfite employé lors du dosage, et P la prise d'essai, la teneur en arsenic dans 100 gr. de méthylarsinate analysé est égale à :

$$\frac{(50 - v) 0,0075 \times 100}{4 \times P}$$

Deux dosages nous ont donné :

	I	II
Prise d'essai	0,2038	0,2003
As trouvé	0,0524	0,0518
As %	25,71	25,88

b) PROCÉDÉ DE LA PHARMACOPÉE FRANÇAISE. — Le mode de titrage du méthylarsinate de sodium inscrit à la Pharmacopée est basé sur l'insolubilité du méthylarsinate d'argent ; le principe en est dû à FALIÈRES (1).

On précipite 0gr. 30 de prise d'essai dissoute dans l'eau par 50 cm³ de liqueur décimale d'azotate d'argent, on complète à 100 cm³, on filtre, et, dans 50 cm³ du filtrat, on dose l'argent en excès par du sulfocyanate d'ammonium N/10 en utilisant, comme indicateur, l'alun de fer ammoniacal en milieu nitrique.

La réaction :



montre que deux molécules d'azotate d'argent correspondent à une molécule de méthylarsinate de sodium, et par là même à un atome d'arsenic. On en déduit que :

$$1 \text{ cm}^3 \text{ sulfocyanate N/10} = 0 \text{ gr. } 0,00375 \times 2 \text{ As}$$

$$\text{d'où As \%} = \frac{(25 - v) 0,00375 \times 2}{P}$$

(1) FALIÈRES, *loc. cit.*

v étant le volume de solution décimale de sulfocyanate utilisé et P la prise d'essai.

Les résultats trouvés par ce mode opératoire, au cours de quatre déterminations différentes, sont donnés ci-après :

	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>
Prise d'essai	0 gr. 2863	0 gr. 3157	0 gr. 3357	0 gr. 1733
Sulfocyanate N/10 ..	15 cm ³ ₄	14 cm ³ ₄	13 cm ³ ₈	19 cm ³ ₃
As %	25,20	25,18	25,02	24,66

L'examen de ces derniers permet de constater que la teneur en arsenic du produit est voisine de 25 %, inférieure en général de 0,70 % à celles fournies par les dosages effectués précédemment.

En outre, il y a lieu de faire remarquer que l'emploi d'une prise d'essai trop faible déterminerait une erreur par défaut assez sensible. La cause en est imputable à la légère solubilité du méthylarsinate d'argent déjà signalée par ADRIAN et TRILLAT. Ces deux auteurs avaient établi que, pour rendre ce dosage rigoureux, il était nécessaire de faire intervenir une correction, en se basant sur ce fait que : « 50 cm³ d'une solution saturée de méthylarsinate d'argent à 15° exigent 0 cm³ 5 de sulfocyanure dont le titre en argent est 0,1051 ».

Par conséquent, pour que les résultats obtenus soient exacts, il faut, dans les conditions mêmes du dosage, retrancher 0 cm³ 55 du volume de sulfocyanate N/10 trouvé dans le titrage de l'argent en excès. En tenant compte de ces indications, les chiffres trouvés ci-dessous conduisent, après correction, aux résultats suivants :

	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>
As %	26,51	26,49	26,25	27,06

Dans ces conditions, le pourcentage en arsenic est nettement supérieur à celui trouvé par l'application des méthodes pondérales et volumétriques décrites plus haut. L'erreur par excès oscille, suivant les cas, entre 0,80 et 1,20 %.

Cette constatation permet de supposer que la correction proposée par ADRIAN et TRILLAT, reposant sur la solubilité

du méthylarsinate d'argent dans l'eau, doit être considérée comme trop élevée.

Pour cette raison, nous avons repris l'étude de cette question, et déterminé la solubilité du méthylarsinate d'argent, non pas au sein de l'eau distillée, mais dans le milieu même du dosage. Le mode opératoire a été le suivant :

Après avoir précipité l'arrhénal dans les conditions habituelles, puis filtré, nous avons dosé l'arsenic resté en solution dans le filtrat. Pour cela, nous avons traité à ébullition 50 cm³ de ce dernier par l'acide chlorhydrique pour précipiter l'argent, puis dilué à 100 cm³ et séparé le chlorure d'argent par filtration. 50 cm³ de liqueur, correspondant à la moitié de la prise d'essai, ont été évaporés à sec. La matière organique a été détruite par le procédé à la magnésie, en employant une petite quantité de réactif : 0 gr.02 de magnésie et 1 cm³ de solution d'azotate de magnésium ont été suffisants. Après calcination, le tout a été dissous dans quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique, et le dosage de l'arsenic effectué par iodométrie, en ayant soin d'utiliser une liqueur d'iode N/100, en raison de la faible quantité d'arsenic en solution.

Les résultats trouvés dans plusieurs essais sont indiqués ci-après :

	1 ^{er} essai	2 ^e essai
Iode N/100.....	1 cm ³ 3	1 cm ³ 2

Les solubilités respectives du méthylarsinate d'argent et de l'arsenic correspondant, dans 100 cm³ de liqueur du dosage, pour chacun des cas considérés, sont dès lors les suivantes :

	1 ^{er} essai	2 ^e essai
Méthylarsinate d'Ag :		
	$\frac{1,3 \times 4 \times \frac{354}{2}}{100 \times 1.000} = 0 \text{ gr. } 0092$	$\frac{1,2 \times 4 \times \frac{354}{2}}{100 \times 1.000} = 0 \text{ gr. } 0085$

As correspondant :

$\frac{0,0092 \times 75}{354} = 0 \text{ gr. } 0019$	$\frac{0,0085 \times 75}{354} = 0 \text{ gr. } 0018$
--	--

En outre, il résulte de ces déterminations que la correction à faire intervenir, dans ce mode de dosage, effectué sur 50 cm³ de liqueur à titrer, comporte une déduction du volume de sulfocyanate N/10 utilisé, dont la valeur est la suivante :

	1 ^{er} essai	2 ^e essai
Iode N/100.....	0 cm ³ 26	0 cm ³ 24

soit, en moyenne, 0 cm³ 25 de solution de sulfocyanate N/100, ce qui correspond sensiblement à la moitié de celle qu'ont indiquée ADRIAN et TRILLAT.

En appliquant dès lors, aux chiffres lus initialement, ce nouveau coefficient de correction, on est conduit à des résultats qui concordent avec ceux obtenus par les procédés classiques, ainsi que le montre le tableau suivant :

	I	II	III	IV
As % avant correction	25,20	25,18	25,02	24,66
As % calculé à l'aide de la correction proposée	25,69	25,77	25,58	25,76

En résumé, les différentes teneurs en arsenic trouvées, en employant les techniques décrites ci-dessus, sont rassemblées ci-après :

TABEAU IV.

<i>Destruction organique.</i>						<i>Sans destruction organique.</i>			
Sulfonitrique Titration de As		Sulfoperman- ganique Titration de As	Mélange MgO-(NO ₃) ₂ Mg Titration de As			Procédé de la Pharmacopée			
Iodo- métrique	Pon- déral		Iodo- métrique	Iodomé- trique	Pon- déral	Procédé Bougault	sans correc- tion	avec correction Adrian	avec correction proposée
As	25,75	25,65	25,73	25,81	25,53	25,71	25,20	26,51	25,69
trouvé	25,66	25,71	25,76	25,67	25,65	25,88	25,18	26,49	25,77
%.	25,75						25,02	26,25	25,58
							24,66	27,06	25,76

L'examen de ce tableau montre une grande concordance entre les résultats trouvés au moyen de tous les procédés essayés, exception faite toutefois pour celui donné par la Pharmacopée française. Pour que ce dernier mode opératoire devienne rigoureux, il est indispensable d'introduire un chiffre correctif, que nous avons déterminé. Ainsi préconisée, cette technique, en raison de sa simplicité et de sa rapidité d'exécution, apparaît comme intéressante à retenir, en vue du dosage du méthylarsinate de sodium.

B. — Dosage du sodium.

Pour doser le sodium dans le méthylarsinate de sodium, il est nécessaire d'éliminer l'arsenic après avoir détruit la matière organique. Le sodium est pesé à l'état de sulfate.

a) ELIMINATION DE L'ARSENIC PAR L'ACIDE SULFHYDRIQUE.

Nous avons détruit la matière organique par le mélange sulfonitrique, en suivant le procédé indiqué précédemment. La liqueur contenant l'arsenic minéralisé a été évaporée à sec, le résidu a été dissous dans l'eau, puis, après addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, nous avons fait passer dans cette solution, chauffée vers 60°, un courant lent d'acide sulfhydrique. De cette manière, la précipitation du sulfure d'arsenic est longue. Il vaut mieux effectuer, au préalable, la réduction de l'arséniate en arsénite à l'aide de l'anhydride sulfureux ; c'est ensuite que l'on traitera la liqueur par l'acide sulfhydrique, pour précipiter l'arsénite formé à l'état de trisulfure jaune d'arsenic. On filtre, on lave le filtre à l'eau saturée d'acide sulfhydrique, le filtrant et les eaux de lavage recueillis, après s'être assuré qu'ils ne précipitent plus par l'acide sulfhydrique, sont évaporés à sec. Il suffit d'ajouter une petite quantité d'acide sulfurique pour obtenir du sulfate de sodium, qui est calciné et pesé, soit p son

poids. La teneur en sodium de la prise d'essai P, rapportée à 100 gr., est déduite de la formule :

$$\frac{46 \times p}{142 \times P}$$

Les résultats ainsi obtenus sont :

	<u>I</u>	<u>II</u>
Prise d'essai	0 gr. 5465	0 gr. 6071
SO ⁴ Na ² trouvé	0 gr. 2640	0 gr. 2961
Na %	15 gr. 64	15 gr. 79

b) ELIMINATION DE L'ARSENIC PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

SOULARD a montré (1) qu'en chauffant le méthylarsinate de sodium en présence d'acide chlorhydrique, on le transformait totalement en chlorure de sodium. En même temps que l'acide chlorhydrique détruit la matière organique, il élimine l'arsenic sous forme de trichlorure d'arsenic volatil.

Nous avons également effectué le dosage du sodium par ce procédé.

La prise d'essai est pesée dans un creuset taré. On ajoute quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, on chauffe avec précaution pour éviter les projections. Lorsque l'acide est évaporé, on recommence l'opération après une nouvelle addition d'acide. Ensuite, au moyen d'une petite quantité d'acide sulfurique, nous avons transformé le chlorure de sodium en sulfate, cela permet d'éviter les pertes éventuelles de chlorure de sodium qui pourraient se produire par volatilisation au cours de la calcination. Après évaporation de l'acide sulfurique, on calcine et l'on pèse. En appliquant le même coefficient de calcul que précédemment :

(1) SOULARD, *loc. cit.*

$\frac{46 \times p}{142 \times P}$, on obtient, pour ce mode de dosage, les résultats suivants :

	I	II
Prise d'essai	0 gr. 5400	0 gr. 4323
SO ⁴ Na ² trouvé	0 gr. 2635	0 gr. 2104
Na %	15 gr. 80	15 gr. 77

On peut constater que ce procédé donne les mêmes résultats que la technique décrite antérieurement. La matière organique est donc facilement détruite, et l'arsenic entièrement éliminé par l'action de l'acide chlorhydrique à chaud.

Ce mode opératoire a l'avantage d'être simple et rapide.

C. — Dosage de l'eau de cristallisation.

L'eau de cristallisation contenue dans l'échantillon de méthylarsinate de sodium étudié a été déterminée par déshydratation sous l'action de la chaleur au moyen d'un courant de gaz inerte rigoureusement sec.

Des observations antérieures nous ont montré qu'à 100°, de même qu'à 120°, le méthylarsinate abandonnait 33 % de son poids, tandis qu'à 150° et au-dessus la perte enregistrée était de 36,9 %.

C'est à cette température de 150° que nous avons opéré la déshydratation, en utilisant l'appareil représenté ci-contre (fig. 1). Il comporte un tube d'azote comprimé au sortir duquel le courant gazeux, pour le débarrasser des impuretés qu'il peut contenir, passe sur du cuivre porté au rouge afin de brûler l'oxygène, puis dans un barboteur en vue d'absorber le gaz carbonique qu'il pourrait renfermer. On dispose ensuite un flacon à acide sulfurique, puis des colonnes à ponce sulfurique et à potasse pour arrêter la vapeur d'eau.

La prise d'essai de 1 gr. environ est placée dans un tube en U à robinet, qui plonge dans un bain d'huile maintenu à 150°. Le bain est recouvert d'une plaque d'amiante de façon que les rodages des robinets ne soient pas surchauffés.

Nous avons taré ce tube plein d'azote, et il en a été de même pour toutes les pesées ultérieures. La prise d'essai ayant été introduite, la perte de poids a été déterminée tout d'abord après trois heures de chauffe, puis toutes les heures jusqu'à ce que celle-ci ne varie plus. Dans tous les cas, les

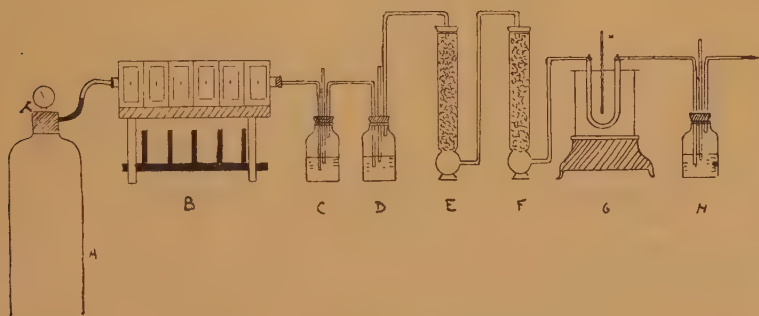


FIG. 1.

- A. Tube d'azote comprimé.
- B. Tube rempli de tournure de cuivre.
- C. Flacon contenant une solution de potasse.
- D. Flacon à acide sulfurique.
- E. Colonne à ponce sulfurique.
- F. Colonne à potasse.
- G. Tube contenant la prise d'essai.
- H. Flacon à acide sulfurique.
- I. Thermomètre.

pesées ont été faites après retour à la température initiale.

Les résultats obtenus dans deux essais différents sont les suivants :

	I	II
Prise d'essai	1 gr. 2644	0 gr. 6150
Poids après 3 h.	0 gr. 8096	0 gr. 3880
— 4 h.	0 gr. 7962	0 gr. 3878
— 5 h.	0 gr. 7962	
Perte de poids %	37 gr. 03	36 gr. 95

Afin de nous assurer qu'à ce moment nous étions en présence du méthylarsinate anhydre, nous avons dosé dans le résidu l'arsenic et le sodium, le premier après destruction de

la matière organique au moyen du mélange azotate et oxyde de magnésium, et titrage iodométrique, le second après élimination des parties organiques et arsenicales de la molécule par l'acide chlorhydrique, et pesée à l'état de sulfate de sodium. Les résultats trouvés sont donnés ci-dessous :

DOSAGE DE L'ARSENIC.

	I	II	Théoriquement pour $\text{CH}^3\text{AsO}^3\text{Na}^2$
	gr.	gr.	—
Prise d'essai	0,1592 (1)	0,3878 (2)	
As trouvé.....	0,0649	0,1572	
As %.....	40,76	40,54	40,75

DOSAGE DU SODIUM.

	I	II	Théoriquement pour $\text{CH}^3\text{AsO}^3\text{Na}^2$
	gr.	gr.	—
Prise d'essai	0,1592 (1)	0,1592 (1)	
SO^4Na^2	0,1228	0,1220	
Na %	24,98	24,83	25,00

Nous avons donc obtenu ainsi le méthylarsinate de sodium anhydre, par perte de poids de 37,03 et 36,95 % à partir du sel cristallisé.

On en déduit que la quantité d'eau fixée par 100 gr. de sel anhydre avant déshydratation est de 58 gr. 80 et 58 gr. 59, ce qui, rapporté à 184 gr. représentant le poids moléculaire de $\text{CH}^3\text{AsO}^3\text{Na}^2$, se traduit par 108 gr. 19 et 107 gr. 81, soit 6,01 et 5,99 OH^2 .

(1) Le résidu du premier essai a été dissous dans l'eau, et le volume de la solution a été complété à 100 cmc., dont on a pris 20 cmc. pour effectuer le dosage de l'arsenic par iodométrie, et celui du sodium par le procédé à l'acide chlorhydrique.

(2) Le résidu total du 2^e essai a fait l'objet d'un dosage d'arsenic par pesée.

En résumé, il résulte de nos déterminations que le sel analysé répond à la composition centésimale suivante :

	Trouvé	Calculé pour $\text{CH}^3\text{AsO}^3\text{Na}^2, 6\text{OH}^1$
As % (moyenne)	25,68	25,68
Na % (moyenne)	15,75	15,78
OH^2 % (moyenne)	36,99	36,98

Le méthylarsinate de sodium cristallisé à la température ordinaire, et desséché à l'air, correspond donc exactement à la formule de l'hexahydrate, $\text{CH}^3\text{AsO}^3\text{Na}^2, 6 \text{OH}^2$.

CHAPITRE II

Solubilité dans l'eau et les liquides organiques.

Dans ce chapitre, nous avons déterminé la solubilité du méthylarsinate de sodium dans l'eau et dans quelques dissolvants organiques.

A. — Solubilité dans l'eau distillée.

La courbe de solubilité du sel a été établie (entre la température de -6° , point eutectique de la solution, et celle de $+170^{\circ}$) en opérant de la façon suivante :

Pour les températures inférieures à 100° , la solution aqueuse saturée du sel est effectuée dans un flacon en présence d'un excès du sel. Le récipient est bouché, puis placé dans un bain d'eau ou dans un mélange réfrigérant, à des températures connues et maintenues aussi constantes que possible. Le tout est agité pendant un temps suffisamment long pour que l'équilibre, correspondant à la saturation pour une température donnée, soit atteint. A ce moment, on laisse reposer, et on effectue une prise d'essai dans la liqueur limpide surnageante, après en avoir noté la température. Le prélèvement est fait très rapidement, au moyen d'une pipette filtrante légèrement surchauffée, afin d'éviter toute cristallisation, puis versé dans un petit vase à couvercle taré. Après fermeture immédiate de celui-ci et refroidissement, l'ensemble est pesé à nouveau, et on déduit le poids de la prise d'essai.

La teneur en méthylarsinate anhydre contenu dans cette

dernière est obtenue par simple évaporation, et détermination du résidu sec à poids constant à 150°.

Un nombre suffisant d'opérations semblables est effectué à diverses températures, afin de pouvoir établir la courbe de solubilité avec toute la précision désirable.

Pour l'évaluation de la solubilité du sel au-dessus de 100°, une technique différente a été utilisée. Des proportions rigoureusement déterminées de sel et d'eau sont introduites dans des tubes de cristal de 5 à 6 cm. de long, de 6 mm. de diamètre, et de 1,5 mm. d'épaisseur. Ceux-ci sont refroidis pour éviter toute perte d'eau, et scellés au chalumeau. Ils sont alors plongés dans un bain de glycérine, dont on élève graduellement la température, à raison d'un degré toutes les cinq minutes environ, au voisinage du point présumé de dissolution totale. Au cours de cette opération, les tubes sont sans cesse agités. Un thermomètre, fixé le long de leur paroi, permet de suivre l'échauffement à chaque instant. Au moment où le sel entre totalement en dissolution, on note la température observée.

En faisant varier les proportions relatives du sel et du dissolvant, on peut ainsi déterminer toute une série de points, et établir la courbe de solubilité du méthylarsinate, d'abord jusqu'au point de fusion de l'hexahydrate dans son eau de cristallisation situé à 135°, puis au-dessus en utilisant alors des mélanges d'eau et de sel anhydre.

Les résultats trouvés sont exprimés, pour 100 gr. de solution, en grammes de sel anhydre, de sels à 6, 5 et 2/3 OH², composés dont nous avons montré l'existence, ainsi que nous le verrons ci-dessous (Tableau V).

TABLEAU V.

Température	Sel anhydre	Sel à 2/3 OH ²	Sel à 5 OH ²	Sel à 6 OH ²
—6°	22,0	23,4	32,8	34,9
0°	22,9	24,4	34,2	36,4
40,5	23,5	25,0	35,1	37,3
90,5	24,2	25,8	36,0	38,5

TABEAU V (suite).

Température	Sel anhydre	Sel à 2/3 OH ²	Sel à 5 OH ²	Sel à 6 OH ²
11°5	24,5	26,1	36,5	38,9
18°	25,6	27,3	38,1	40,6
22°5	26,1	27,8	38,9	41,4
30°	27,2	29,0	40,5	43,1
38°	28,6	30,5	42,5	45,4
45°	29,5	31,4	43,9	46,8
50°	30,4	32,4	45,3	48,2
52°5	30,9	32,9	46,0	49,1
56°	31,3	33,4	46,6	49,7
60°	32,1	34,2	47,8	50,9
68°	34,1	36,3	50,8	53,1
70°5	34,5	36,8	51,4	54,7
75°5	35,9	38,2	53,5	56,9
84°5	38,2	40,6	57,0	60,6
90°5	39,9	42,5	59,4	63,2
96°	41,4	44,1	61,6	65,7
101°	43,0	45,8	64,0	68,2
106°	44,2	47,1	65,8	70,1
117°5	47,5	50,6	70,7	75,4
121°	48,6	51,8	72,5	77,0
126°	50,2	53,5	74,7	79,7
131°	56,2	59,9	83,7	89,2
135°	63,0	67,2	93,8	100
138°	68,5	73,0	—	—
143°	70,0	74,6	—	—

A partir de ces chiffres, on peut déduire que les solubilités dans l'eau, rapportées au méthylarsinate anhydre et au sel à six molécules d'eau, sont les suivantes :

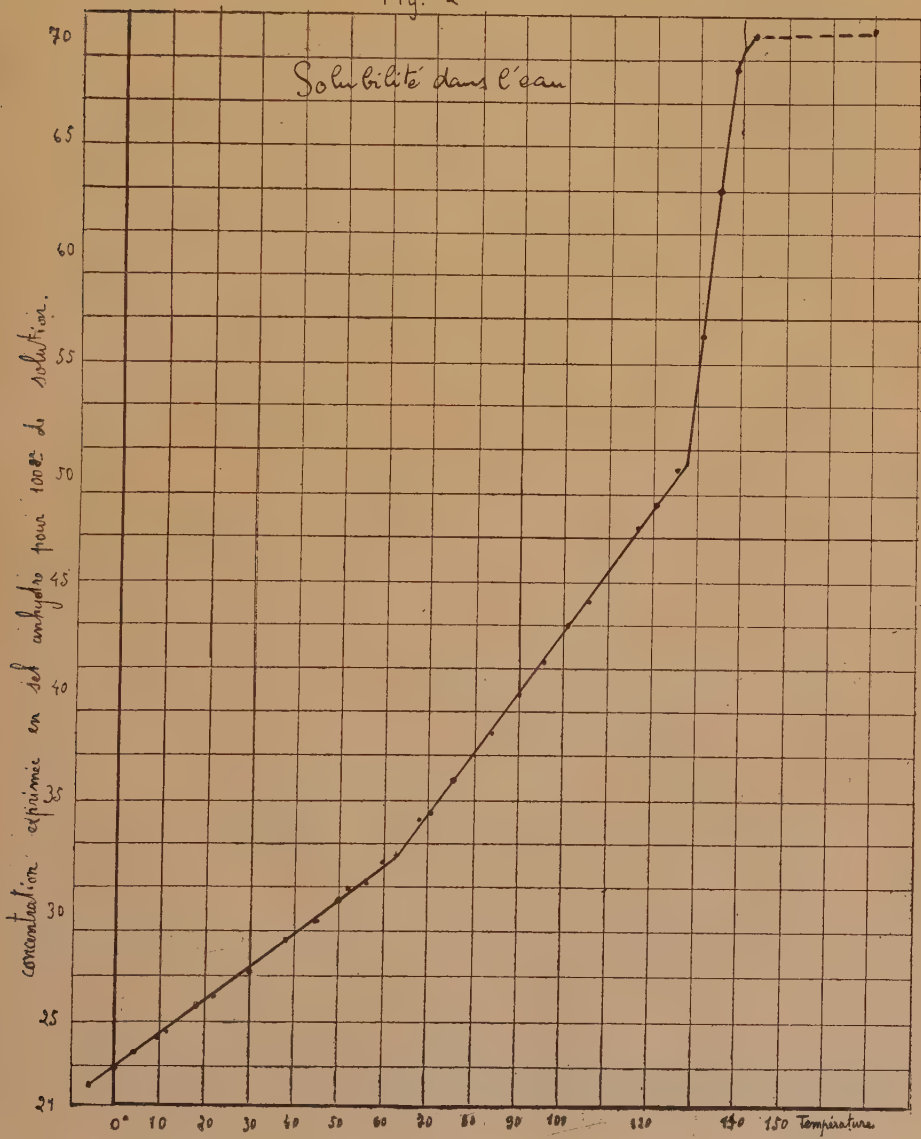
Température	1 partie de sel anhydre pour	1 partie de sel à 6 OH ² pour
0°	3,36 p. d'eau	1,74 p. d'eau
15°	2,98 —	1,52 —
100°	1,34 —	0,47 —

soit, calculé par gramme de sel pour 100 gr. d'eau :

Température	Sel anhydre	Sel à 6 OH ²
0°	29,7	57,2
15°	33,5	65,8
100°	74,5	210,6

Le diagramme représentant la solubilité du méthylarsinate à été établi d'après les indications données ci-dessus.

Fig. 2



A -6° se dépose le mélange eutectique dont la teneur en sel hexahydraté est de 34,9 %. Au-dessus de 139° , la solubilité du sel ne semble croître que très lentement : c'est ainsi qu'un mélange d'eau et de sel, contenant 70 % de sel anhydre, se liquéfie entièrement à 143° , tandis qu'un semblable mélange à 70,3 % de sel anhydre laisse une petite quantité de sel non dissous jusqu'à 170° .

La courbe de solubilité présente donc trois points de transition à des températures respectivement voisines de 64° , 128° et 139° , ce qui permet de croire à l'existence de plusieurs hydrates, dont trois : l'hexahydrate, le pentahydrate et l'hydrate à $2/3$ de molécule d'eau, ont été identifiés par la suite.

Les essais d'isolement des hydrates recueillis par cristallisation au sein des solutions aqueuses à diverses températures, choisies entre les intervalles fixés ci-dessus et correspondant aux branches de la courbe de solubilité, nous ont permis de fixer leur zone d'existence dans ces conditions.

CRISTALLISATION A 20° . — Les cristaux résultant de l'évaporation spontanée à la température de 20° ont été essorés, puis séchés par simple exposition à l'air. L'état d'hydratation a été déterminé par évaluation de la perte de poids du sel à l'étuve à 150° , ainsi que l'établissent les résultats suivants :

	I	II	Eau théorique % du sel à 6 OH ²
Prise d'essai	0,7310	0,9646	
Eau trouvée	0,2700	0,3565	
Eau %	36,99	36,96	36,98

Le sel cristallisant à la température ordinaire correspond donc à l'hexahydrate.

CRISTALLISATION VERS $90-100^{\circ}$. — Une solution aqueuse, saturée de méthylarsinate vers 115° , a été placée dans une petite fiole conique, et abandonnée pour cristallisation

dans une étuve réglée vers 90-95°. Après quelque temps, du sel se dépose, et la solution se prend en une masse cristalline qui est rompue par une agitation violente, et maintenue pendant plusieurs heures vers 90° pour permettre une séparation aisée des cristaux formés de la solution surnageante. Après essorage rapide au büchner et séchage très court entre deux plaques poreuses au sein du thermostat, le produit obtenu a été mis dans un flacon bouché et pesé après refroidissement. Par exposition à l'étuve à 150° jusqu'à poids constant, sa teneur en eau a été déterminée.

Les résultats numériques trouvés sont indiqués ci-dessous :

	I	II	Eau théorique % du sel à 5 OH ²	Eau théorique % du sel à 6 OH ²
Prise d'essai	6,7430	1,5368		
Eau trouvée	2,2250	0,5108		
Eau %	33,10	33,23	32,84	36,98

Ces données établissent que le sel qui cristallise par refroidissement de la solution entre 115° et 90° est le sel à six molécules d'eau. Il en résulte que la partie du diagramme de solubilité comprise entre 64° et 128° correspond à la zone d'existence de ce dernier hydrate.

Le sel qui se dépose au sein de l'eau, au-dessus de cette température, n'a pas pu être isolé d'une façon rigoureuse, en raison de difficultés expérimentales. Il semble bien toutefois que la branche s'échelonnant entre 128° et 139° soit celle où il est possible d'obtenir l'hydrate à 2/3 de molécule d'eau en équilibre avec sa solution saturée.

Aux températures supérieures à 139°, la partie de la courbe doit vraisemblablement se rapporter à la solubilité du sel anhydre.

En résumé, le diagramme de solubilité du méthylarsinate de sodium comporte quatre branches, fait établissant que ce sel peut exister, entre — 6° et + 170°, sous les différents états suivants :

- sel à 6 OH², stable entre — 6° et + 64°
- sel à 5 OH², stable au-dessus de 64° jusqu'à 128°,
- sel à 2/3 OH², stable au-dessus de 128° jusqu'à 139°,
- sel anhydre, stable au-dessus de 139°.

B. — Solubilité dans les liquides organiques.

La solubilité du méthylarsinate anhydre et hexahydraté dans divers liquides organiques a été également étudiée. Les dissolvants utilisés, dont la pureté a été vérifiée, étaient les suivants : l'alcool méthylique absolu, l'alcool éthylique absolu, l'alcool à 96° et à différents titres, la glycérine, l'acétone, l'éther, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone, l'alcool isoamylique, le benzène, le toluène, et les huiles de vaseline, d'olive et d'arachide.

Des essais qualitatifs ont été effectués tout d'abord à la température du laboratoire (20°), en agitant mécaniquement, pendant douze heures, 0 gr. 001 du sel avec 10 gr. de chacun des liquides désignés ci-dessus. La dissolution du méthylarsinate a été rapidement observée, de façon complète, avec les alcools méthylique et éthylique, et avec la glycérine. Dans tous les autres dissolvants, un excès de sel est constamment resté, ce qui permet d'affirmer que, dans le cas de ces divers liquides, la solubilité du méthylarsinate est inférieure à 1 pour 10.000 à la température ordinaire.

Des déterminations de solubilité ont été faites également à la température d'ébullition d'un certain nombre de ces dissolvants, en maintenant pendant deux heures le sel anhydre au sein du liquide bouillant à reflux. Les prélèvements ont été effectués en suivant le mode opératoire déjà décrit, et les solutions présumées évaporées dans de petits cristallisoirs, d'abord à l'air libre, puis à l'étuve à 150° jusqu'à poids constant.

Les proportions de méthylarsinate anhydre dissoutes à l'ébullition dans 100 gr. de solution au sein de l'éther, du chloroforme, de l'alcool amylique et du benzène, sont respectivement les suivantes :

Dissolvant	Température	Méthylarsinate % de solution
Ether anhydre	36°	0 gr. 11
Chloroforme	60°	0 gr. 10
Alcool amylique	130°	0 gr. 30
Benzène	80°	0 gr. 04

soit pour :

1 p. de méthylarsinate	909 p. d'éther anhydre.
—	1.000 p. de chloroforme.
—	330 p. d'alcool amylique.
—	2.500 p. de benzène.

Les liquides, tels que les alcools méthylique et éthylique, et la glycérine, permettant de dissoudre une quantité plus élevée du sel, ont fait l'objet d'une étude plus approfondie.

I. — Solubilité dans l'acide éthylique.

La solubilité du méthylarsinate hexahydraté a été déterminée à 20° dans l'alcool absolu et les alcools aqueux à différents titres.

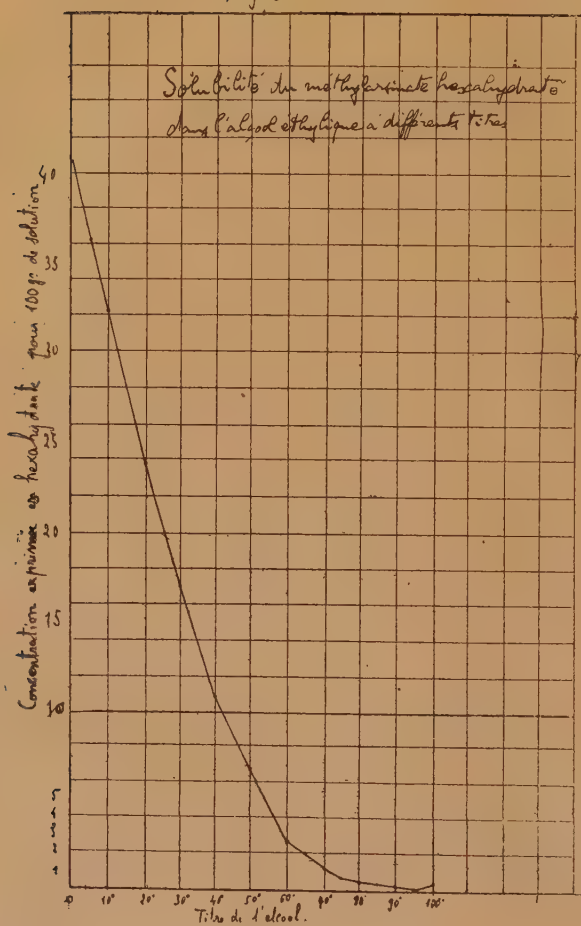
Une courbe a été construite pour représenter la variation de la solubilité du sel en fonction de la teneur en eau de l'alcool.

Les résultats sont donnés ci-après :

TABLEAU VI.

Titre de l'alcool	Solubilité pour 100 gr. de solution exprimée en sel	
	anhydre	à 6 OH ²
Alcool absolu	0,18	0,28
Alcool à 96°	0,006	0,01
— 91°	0,07	0,11
— 85°	0,10	0,16
— 80°	0,18	0,28
— 75°	0,39	0,62
— 70°	0,70	1,11
— 65°	1,20	1,90
— 60°	1,72	2,73
— 50°	4,20	6,68
— 40°	6,76	10,77
— 30°	10,65	16,90
— 20°	15,71	23,80
— 10°	20,27	32,10
Eau distillée	25,60	40,65

Fig. 3



L'examen de ce tableau montre que le méthylarsinate de sodium est légèrement plus soluble dans l'alcool absolu que dans l'alcool à 96°. La solubilité s'accroît dans la suite lorsque le titre alcoolique de la liqueur diminue, pour rejoindre le point de solubilité dans l'eau distillée à 20°. Cependant, elle reste encore très faible dans l'alcool à 80°. Cette constata-

tion montre la nécessité d'une addition d'alcool à 96° au moins égale à trois fois celle de la solution aqueuse de méthylarsinate, pour entraîner la précipitation de la presque totalité du sel en solution.

En outre, nous avons évalué la solubilité du méthylarsinate anhydre dans l'alcool absolu à différentes températures :

Température	Sel anhydre
0°	1 gr. 63
20°	1 gr. 18
78°	0 gr. 24

Ces déterminations établissent que la solubilité du sel anhydre dans l'alcool absolu s'abaisse nettement depuis la température de 0° jusqu'à celle correspondant au point d'ébullition du dissolvant.

On déduit des résultats numériques précédents que :

1 p. de méthylarsinate anhydre se dissout à 20° dans 83, 8 p. d'alcool absolu.

1 p. de méthylarsinate hexahydraté se dissout à 20° dans 356 p. d'alcool absolu.

II. — Solubilité dans l'alcool méthylique anhydre.

L'alcool méthylique dissous assez abondamment le méthylarsinate de sodium. Nous avons cherché à établir la courbe de solubilité de :

a) l'hexahydrate ;

b) du sel anhydre résultant de la déshydratation totale du précédent par chauffage à 150°.

a) SEL HEXAHYDRATÉ. — Les déterminations effectuées avec l'hexahydrate montrent des variations de solubilité en fonction de la température qu'il n'est possible de concevoir qu'en admettant, entre certaines limites, la formation en solution, soit d'un sel moins hydraté, soit d'alcoolate. L'étude complète du système ternaire (méthylarsinate, eau et alcool méthylique) nécessiterait des recherches plus approfondies que, limité par le temps, nous n'avons pu poursuivre.

A titre d'indication, nous donnons ci-dessous les résultats numériques obtenus, rapportés en grammes de sel hexahydraté et en sel anhydre pour 100 gr. de solution.

TABLEAU VII.

Température	Solubilité pour 100 gr. de solution en gr. de sel exprimé en	
	hexahydrate	sel anhydre
0°	8,1	5,1
4°	9,4	5,9
10°	11,7	7,4
12°	12,3	7,75
17°	10,7	6,7
21°	9,4	5,9
23°	8,2	5,2
28°	7,7	4,8
31°	8,3	5,2
33°	8,9	5,6
41°	10,4	6,5

b) SEL ANHYDRE. — Il y a lieu de remarquer la nécessité absolue d'utiliser de l'alcool rigoureusement anhydre, la présence d'une proportion d'eau de l'ordre de 0,50 % intervenant pour fausser d'une façon très importante les chiffres obtenus.

L'alcool méthylique exempt d'acétone a été privé d'eau par contact prolongé sur le calcium et rectification sur ce métal à point fixe. Après avoir rejeté le tiers du distillat, l'alcool méthylique anhydre a été recueilli directement en quantité convenable dans la fiole renfermant le méthylarsinate anhydre en excès, et devant servir à la totalité des déterminations de solubilité aux diverses températures choisies. En opérant ainsi, il a été possible de réduire au minimum les causes de perturbation résultant de l'introduction d'eau.

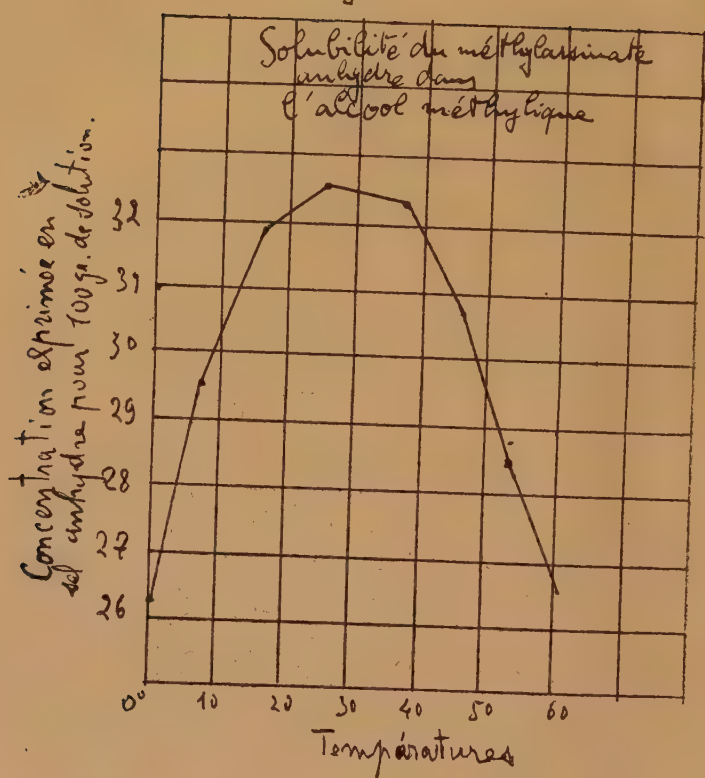
Les chiffres trouvés sont rassemblés dans le tableau VIII, et la solubilité est exprimée en grammes de sel anhydre pour 100 gr. de solution.

TABLEAU VIII.

Température	Solubilité en gr. de sel anhydre pour 100 gr. de solution
0°	26,3
7°	29,6
11°	30,6
16°	31,9
25°	32,5
37°	32,5
45°	30,7
54°	28,3
61°	26,6

Le diagramme de solubilité, construit d'après ces données, s'élève depuis 0° jusqu'au voisinage de 25°, reste sensiblement constant entre 25° et 35°, puis s'abaisse régulièrement, ainsi que le représente la courbe suivante :

Fig 4.



Le sel anhydre est beaucoup plus soluble que le sel hydraté, ce qui est en accord avec l'intervention de l'eau dans le système, étant donné que le sel anhydre devient moins soluble dans l'alcool hydraté.

III. — Solubilité dans la glycérine à 30°Bé.

La détermination de la solubilité de l'hexahydrate dans la glycérine, à la température du laboratoire (24°), a été faite en soumettant à l'agitation, durant 24 heures, un excès

du sel au sein du liquide, temps suffisamment long pour que l'équilibre soit atteint.

La quantité du sel dissous dans les prélèvements, a été obtenue au moyen de deux procédés :

- a) Titrage iodométrique de l'arsenic après destruction sulfonitrique ;
- b) Dosage volumétrique direct du sel, par précipitation à l'état de méthylarsinate d'argent, après dilution convenable dans l'eau, selon le mode opératoire inscrit à la Pharmacopée, et préconisé dans ce travail (p. 31).

Les résultats trouvés, exprimés en grammes d'hexahydrate pour 100 gr. de solution, sont indiqués ci-après :

Température	Solubilité en gr. d'hexahydrate pour 100 gr. de solution	
	par dosage de l'As	par dosage direct
24°	35,11	35,63
24°	35,47	35,51

On peut constater que la présence d'une faible proportion de glycérine (de l'ordre de 1 %) dans la solution aqueuse du sel ne gêne nullement le dosage direct de ce dernier par précipitation à l'état de méthylarsinate d'argent.

CHAPITRE III

Étude de la déshydratation du méthylarsinate de sodium cristallisé.

Nous savons que l'échantillon de méthylarsinate de sodium cristallisé, sur lequel ont été effectués les dosages d'arsenic, de sodium et d'eau, est l'hydrate à six molécules d'eau.

Comme la courbe de solubilité du méthylarsinate de sodium dans l'eau laisse prévoir l'existence d'autres hydrates que ce dernier, nous nous sommes proposé d'isoler ces composés par déshydratation de l'hexahydrate, d'une part à la faveur d'une élévation de température, d'autre part à la température du laboratoire en présence d'un desséchant, soit à la pression ordinaire, soit dans le vide.

A. — Déshydratation par intervention d'une élévation de température.

Deux prises d'essai de méthylarsinate de sodium à 6 molécules d'eau, contenues dans des cristallisoirs tarés, ont été placées à l'intérieur d'une étuve réglée à une température déterminée ; nous les y avons maintenues, en les pesant à intervalles de temps réguliers, jusqu'à ce que la perte de poids enregistrée soit constante.

1° DÉSHYDRATATION À 40°. — Le méthylarsinate de sodium à 6 molécules d'eau est stable à l'air à 40°. Chauffé à l'étuve à cette température, son poids ne varie pas, même après 3 à 4 jours.

Il en est de même à la température de 50°.

2° DÉSHYDRATATION À 55°. — Une expérience semblable a été

alors effectuée à 55°. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU IX.

Prises d'essai :

A = 1 gr. 8795

B = 1 gr. 9470

Temps	Perte de poids observée		Perte de poids pour 100 gr.		Variation de la composition	
	A	B	A	B	A	B
	gr.	gr.	gr.	gr.	(OH ²)	(OH ²)
4	0,0482	0,0270	1,5	1,4	5,75	5,71
8	0,0526	0,0590	2,8	3,0	5,54	5,52
12	0,0771	0,0855	4,1	4,4	5,33	5,29
16	0,1015	0,1071	5,4	5,5	5,12	5,12
20	0,1140	0,1209	6,1	6,2	5	5
24	0,1140	0,1206	6,1	6,2	5	5
28	0,1142	0,1206	6,1	6,2	5	5
32	0,1140	0,1208	6,1	6,2	5	5

Après 20 heures de séjour à l'étuve à 55°, le sel a perdu une molécule d'eau. Le résidu final est constitué par le pentahydrate. Ce dernier, abandonné à l'air, reprend en une douzaine d'heures l'eau éliminée, et donne naissance de nouveau à l'hexahydrate.

A la température de 60°, on obtient, comme dans le cas précédent, le pentahydrate, mais après 6 heures de chauffe seulement.

3° DÉSHYDRATATION A 70°.

TABLEAU X.

Prises d'essai :

A = 1 gr. 4612

B = 1 gr. 9300

Temps	Perte de poids observée		Perte de poids pour 100 gr.		Variation de la composition	
	A	B	A	B	A	B
	gr.	gr.	gr.	gr.	(OH ²)	(OH ²)
2	0,1766	0,1950	12,1	10,1	4,05	4,37
4	0,2972	0,3200	20,3	16,6	2,73	3,32
8	0,4436	0,5726	30,4	29,7	1,10	1,21
12	0,4772	0,6308	32,6	32,7	0,71	0,70
16	0,4762	0,6306	32,6	32,7	0,71	0,70
18	0,4765	0,6308	32,6	32,7	0,71	0,70

D. Darrasse

La perte de poids observée à 70° est voisine de 33 %. Des résultats tout à fait comparables sont obtenus déjà à 65°.

Entre 65° et 120°, le sel retient sensiblement la même proportion d'eau, et renferme entre 0,71 et 0,63 OH², ce qui rend très vraisemblable l'existence d'un sel contenant 2/3 de molécule d'eau, soit 6,12 %.

Contrairement aux indications fournies par la Pharmacopée de 1908, la déshydratation complète du méthylarsinate n'est pas obtenue à 120° ; après trois heures de séjour à cette température, le sel est à poids constant, et la teneur en eau est de l'ordre de 6,10 %, soit 0,63 molécule.

4° DÉSHYDRATATION A 150°. — Une opération identique aux précédentes a été effectuée alors à 150°.

TABLEAU XI.

Prises d'essai :

A = 0 gr. 7310

B = 0 gr. 9646

Temps	Perte de poids observée		Perte de poids pour 100 gr.		Variation de la composition	
	A	B	A	B	A	B
	gr.	gr.	gr.	gr.	(OH ²)	(OH ²)
1	0,2405	0,3194	32,90	33,11	0,66	0,63
2	0,2565	0,3402	35,01	35,26	0,31	0,26
3	0,2658	0,3510	36,36	36,39	0,10	0,09
4	0,2700	0,3565	36,93	36,96	0,01	0,00
5	0,2700	0,3568	36,93	36,98	0,01	0,00
8	0,2700	0,3568	36,93	36,98	0,01	0,00

Les résultats rassemblés dans le tableau ci-dessus établissent nettement qu'à 150° l'hexahydrate perd en 4 heures la totalité de l'eau qu'il renferme, et conduit au sel anhydre.

A 200°, la déshydratation totale est réalisée après 2 heures seulement. Le produit obtenu est parfaitement blanc.

A 230° le méthylarsinate commence à s'altérer : il prend une teinte grisâtre et dégage une faible odeur alliée.

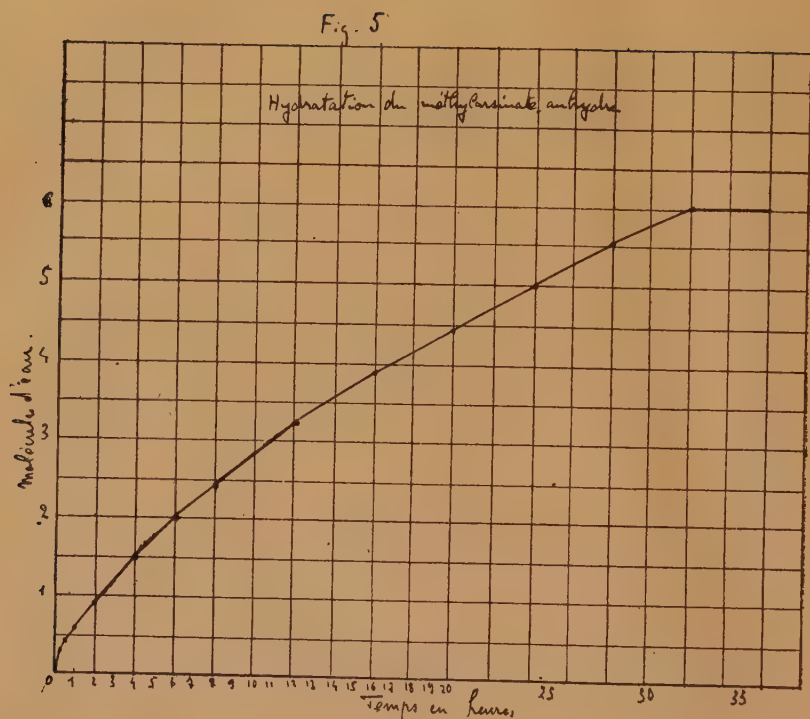
Le composé résultant de la dessiccation à 200°, et présumé comme correspondant au sel anhydre, est entièrement soluble dans l'eau. Sa solution aqueuse ne renferme pas trace d'arsenic minéral. On peut donc conclure qu'à cette température le sel ne subit aucune transformation.

Maintenu à l'air, à la température du laboratoire (18 à 20°), il reprend en 36 heures la totalité de l'eau qu'il a perdue. La fixation d'eau sur ce sel anhydre en fonction du temps et pour les conditions expérimentales utilisées (même surface, même épaisseur de sel, température constante et degré hygrométrique voisin de 8 mm.) est donnée dans le tableau suivant :

TABLEAU XII.

Temps	Teneur en eau pour 100 gr. de sel	Variation de la composition en OH ²
15 min.	2,8	0,29
30 min.	4,0	0,42
1 h.	5,5	0,60
2 h.	8,3	0,92
4 h.	12,8	1,51
6 h.	16,3	1,99
8 h.	19,4	2,46
12 h.	24,0	3,24
16 h.	27,5	3,87
20 h.	30,4	4,45
24 h.	32,9	5,02
28 h.	35,2	5,55
32 h.	37,0	6,00
36 h.	37,0	6,00

La courbe représentant l'allure du phénomène a été construite en portant en abscisse le temps en heures, et en ordonnée la teneur en eau du sel à chaque instant, exprimée en molécules.



Le sel hydraté ainsi formé a été analysé ; la proportion d'arsenic trouvée est donnée ci-après :

	A	B	Calculé pour $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{Na}_2, 6 \text{ OH}_2$
Prise d'essai	0 gr. 3148	0 gr. 3190	
As trouvé	0 gr. 0810	0 gr. 0818	
As %	25,73	25,64	25,68

Cette analyse confirme les résultats précédents et montre qu'il s'agit bien de l'hexahydrate.

Laisse ensuite pendant trois mois à l'air à la température du laboratoire (18 à 20°), ce sel, presque journellement pesé, n'a pas varié de poids, la tension de la vapeur d'eau

dans l'atmosphère durant cette période ayant oscillé entre 6 et 9 mm. et s'étant maintenue le plus souvent vers 8 mm.

Pour vérifier les résultats trouvés au cours de l'étude poursuivie ci-dessus, et enfin de fixer d'une façon plus rigoureuse la température de déshydratation totale du sel, nous avons effectué les expériences suivantes.

Un courant d'air sec passe sur le méthylarsinate de sodium porté à une température déterminée, puis sur de la ponce

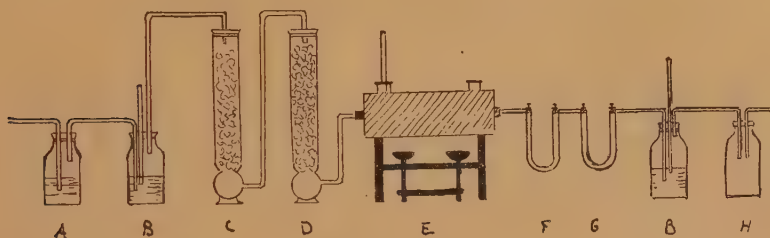


FIG. 6.

- A. Flacon à potasse.
- B. Flacon à acide sulfurique.
- C. Colonne à ponce sulfurique.
- D. Colonne à potasse.
- E. Tube contenant la nacelle.
- F. Tube en U contenant de la ponce sulfurique.
- G. Tube en U servant de témoin.
- H. Flacon de garde.

sulfurique qui retient l'eau cédée par la déshydratation du sel. L'augmentation du poids de la ponce devra être égale à la diminution du poids de la prise d'essai de méthylarsinate.

L'appareil (fig. 6) se compose essentiellement de : deux flacons, l'un contenant de la lessive de potasse, l'autre de l'acide sulfurique, et de colonnes à ponce sulfurique et à potasse, le tout destiné à dessécher le courant d'air, et à le priver de gaz carbonique. Un tube de 50 cm. de long, en verre d'Iéna, dans lequel on introduira une nacelle renfermant la prise

d'essai, traverse un bain-marie en cuivre, bain d'eau pour 100°, bain d'huile pour les températures supérieures. A l'extrémité du tube, on place deux tubes en U remplis de ponce sulfurique, le premier devant seul augmenter de poids, le second servant de témoin.

Le courant d'air est produit par l'aspiration d'une trompe à eau ; on a eu soin d'interposer deux flacons de garde entre le tube témoin et la trompe, l'un des deux contenant de l'acide sulfurique.

Une expérience à blanc nous a permis de constater que les tubes à ponce sulfurique n'augmentent pas de poids. Puis, quatre expériences ont été effectuées respectivement à 100°, 120°, 130° et 150°.

Les tubes à ponce ont été pesés toutes les heures, pour pouvoir enregistrer la perte d'eau en fonction du temps.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau XIII.

TABEAU XIII.

Augmentation du poids de la ponce	% de prise d'essai				Teneur en eau calculée en molécules			
	100°	120°	130°	150°	100°	120°	130°	150°
Après 1 h.	13,0	10,0	22,8	33,0	3,89	4,38	2,30	0,65
— 2 h.	23,0	22,0	32,8	35,5	2,27	2,43	0,68	0,24
— 3 h.	29,2	27,0	33,5	36,6	1,26	1,62	0,57	0,06
— 4 h.	31,8	30,9	34,4	36,6	0,84	0,98	0,42	0,06
— 5 h.	33,4	33,3	35,3	—	0,58	0,59	0,27	—
— 6 h.	33,4	33,3	35,7	—	0,58	0,59	0,21	—
— 7 h.	—	—	36,0	—	—	—	0,16	—
— 8 h.	—	—	36,8	—	—	—	0,03	—
Perte totale de poids de la prise d'essai %	33,2	33,2	36,9	36,7	0,61	0,61	0,01	0,05

Le méthylarsinate à six molécules d'eau ne perd pas toute

son eau d'hydratation à 120° ; il en retient une quantité correspondant à peu de chose près à $2/3$ de molécule, ce qui confirme nos déterminations précédentes. En outre il a été établi d'une façon certaine que la déshydratation totale du sel est obtenue dès la température de 130°

B. — Déshydratation dans l'air en présence d'acide sulfurique à diverses concentrations.

Nous avons opéré la déshydratation du méthylarsinate de sodium d'une façon systématique, en présence de mélanges d'acide sulfurique et d'eau en diverses proportions.

Nous voulions déterminer ainsi quels sont les hydrates possibles du sel en équilibre avec les solutions aqueuses d'acide sulfurique mises en jeu, et préciser leurs conditions d'existence et de stabilité.

Deux prises d'essai voisines de 1 gr. contenues dans des cristallisoirs couverts, ont été placées dans des dessiccateurs au-dessus d'acide sulfurique de concentration connue. Elles ont été pesées à intervalles réguliers jusqu'à cessation de variation de poids. L'acide a été dosé volumétriquement au début et à la fin de l'essai ; son titre ne variait pas sensiblement.

Pendant toute la durée des expériences, la température du laboratoire est restée à peu près uniforme, et voisine de 18 à 20° .

La vitesse et la limite de déshydratation constatée sont fonction de la concentration en acide des solutions utilisées.

Dans le tableau XIV nous avons groupé les résultats de ces divers essais.

TABEAU XIV.

Concentration en SO^4H^2 — %	Tension de vapeur d'eau à 18° (en m/m de Hg)	Durée du séjour —	Temps nécessaire pour atteindre l'équilibre —	Variation de poids		Composition finale de sel en OH^2	
				A	B	A	B
95	0,1	3 ans	22 mois	33,0	33,1	0,65	0,63
81	0,4	3 ans	Equilibre non atteint	31,4	31,6	0,91	0,87 (1)
76	0,7	18 mois	8 jours	6,6	6,7	4,94	4,91
70	1,2	3 ans	15 mois	6,2	6,3	5,00	4,98
63	2,5	3 ans	25 mois	6,2	6,3	5,00	4,98
58	3,3	3 mois	Le sel est stable	—	—	6,00	6,00
53	4,7	3 mois	—	—	—	6,00	6,00
45	7,0		1 jour	0,1	0,2	6,01	6,03
30	11,6		1 jour	0,5	0,6	6,09	6,11

La déshydratation du méthylarsinate cristallisé sous l'acide sulfurique de concentrations variables permet de conclure à l'existence des mêmes hydrates que ceux mis en évidence par intervention de la chaleur.

En présence d'acide sulfurique concentré, le méthylarsinate perd son eau de cristallisation excessivement lentement en donnant naissance à l'état d'équilibre au sel renfermant 2/3 de molécule d'eau.

Le pentahydrate est obtenu rapidement à l'aide d'acide à 76 %, et beaucoup plus lentement avec des acides à 70 % et à 63 %.

Par contre, l'hexahydrate est stable au-dessus des acides sulfuriques à 58 et à 53 %, et il commence à être légèrement déliquescent en présence des acides titrant de 45 à 30 % en SO^4H^2 . Pour des concentrations inférieures à 30 %, ce sel s'humidifie et se liquéfie partiellement.

Ces déterminations montrent également entre quelles

(1) Le sel à 2/3 OH^2 , maintenu dans cette atmosphère pendant 3 mois, ne varie pas de poids, c'est donc vers cet hydrate que tend l'hexahydrate par déshydratation en présence de l'acide à 81 % en SO^4H^2 .

limites peuvent varier les tensions de vapeur d'eau des atmosphères pour lesquelles les hydrates du méthylarsinate de sodium sont stables à la température ordinaire. On peut déduire, en particulier, que l'hexahydrate reste tel dans les milieux dont la tension en vapeur d'eau est comprise entre 4 et 10 mm. de mercure. Il en résulte que ce sel, abandonné à l'air à la température ordinaire, ne doit pas changer de poids, fait qui est confirmé d'une façon absolue par l'expérience.

C. — Déshydratation dans le vide sulfurique et phosphorique.

a) VIDE SULFURIQUE. — Cette expérience a été effectuée à une température voisine de 15°.

Deux prises d'essai ont été placées dans un dessiccateur à vide garni d'acide sulfurique concentré titrant 95 % de SO^4H^2 . Le mode opératoire suivi est identique à celui qui a été décrit antérieurement. Les pertes de poids enregistrées en fonction du temps sont rassemblées dans le tableau XV.

TABLEAU XV.

Prises d'essai :

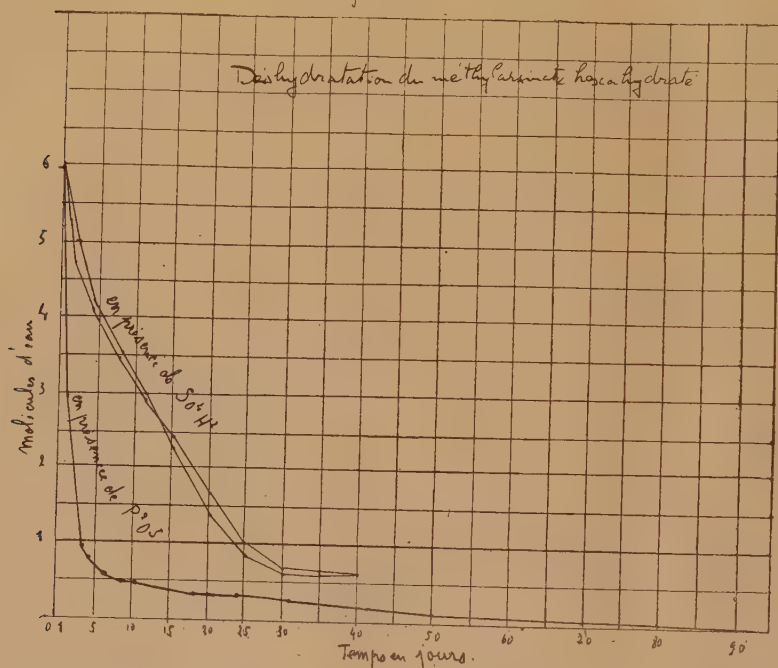
A = 1 gr. 2882

B = 1 gr. 2005

Temps — jours	Perte de poids observée		Perte de poids pour 100 gr.		Variation de la composition en OH^2		Vitesse de déshydratation	
	A	B	A	B	A	B	A	B
	gr.	gr.	gr.	gr.				
1	0,0592	0,0541	4,6	4,5	5,26	5,28	4,6	4,5
2	0,1018	0,0744	7,9	6,2	4,73	5,00	3,3	1,7
4	0,1467	0,1311	11,4	10,9	4,13	4,24	1,8	2,3
8	0,2009	0,1824	15,6	15,2	3,49	3,55	1,0	1,1
11	0,2360	0,2265	18,3	18,8	2,95	2,97	0,9	1,2
15	0,2834	0,2762	22,0	23,0	2,45	2,29	0,9	1,0
20	0,3458	0,3423	26,8	28,5	1,68	1,41	1,0	1,1
25	0,3981	0,3835	30,9	31,9	1,02	0,86	0,8	0,7
30	0,4238	0,3972	32,9	33,1	0,69	0,63	0,4	0,2
35	0,4251	0,3972	33,0	33,1	0,65	0,63	0,0	0,0
40	0,4249	0,3775	33,0	33,1	0,65	0,63	0,0	0,0

La limite de déshydratation dans le vide sulfurique est la même que celle trouvée à la pression ordinaire pour un acide de même concentration. Le sel obtenu retient encore $2/3$ de molécule d'eau.

Fig 7



Le graphique (fig. 7) construit d'après ces données représente la teneur en eau du sel restant, exprimée en molécules, en fonction du temps. Il comporte essentiellement trois branches d'inclinaisons différentes en rapport avec des vitesses de déshydratation inégales, l'une correspondant au passage de l'hexahydrate au pentahydrate, l'autre de ce dernier au sel à $2/3$ de molécule d'eau, stable dans cette atmosphère.

b) VIDE PHOSPHORIQUE. — Une expérience identique a été effectuée en remplaçant l'acide sulfurique à 95 % par l'anhydride phosphorique. Les résultats obtenus sont donnés ci-après.

TABLEAU XVI.
Prise d'essai : 2 gr. 3048.

Temps	Perte de poids observée	Perte de poids pour 100 gr.	Variation de la composition en OH ²	Vitesse de déshydratation
1 jour	0,4379	19,0	2,94	19,0
2 jours	0,6269	27,2	1,61	8,2
3 —	0,7230	31,4	0,94	4,2
4 —	0,7425	32,2	0,81	0,8
6 —	0,7760	33,6	0,58	0,7
8 —	0,7828	34,0	0,52	0,2
10 —	0,7891	34,2	0,49	0,1
18 —	0,8047	35,0	0,36	0,1
24 —	0,8114	35,2	0,33	0,03
31 —	0,8168	35,5	0,28	0,04
50 —	0,8413	36,5	0,12	0,05
75 —	0,8297	36,9	0,01	0,00
100 —	0,8298	36,9	0,01	0,00

Dans le vide, en présence d'anhydride phosphorique, l'hexahydrate perd la totalité de l'eau qu'il renferme. Le résidu est, dans ce cas, le sel anhydre, contrairement à ce qui a été observé plus haut pour l'acide sulfurique.

La courbe de déshydratation, établie ainsi qu'il est dit ci-dessus, est nettement différente de celle que l'on obtient en utilisant l'acide sulfurique. Elle montre que l'élimination de l'eau de cristallisation est très rapide jusqu'à ce qu'on ait atteint le stade correspondant sensiblement au sel à 2/3 de molécule d'eau, puis se poursuit régulièrement, et lentement dans la suite jusqu'à l'obtention du sel anhydre.

D. — Déshydratation par entraînement de l'eau au moyen d'un liquide organique à l'ébullition.

La déshydratation du méthylarsinate de sodium à six molécules d'eau a été également obtenue par un autre pro-

cédé. Comme l'ont montré CERCHEZ et PANAITESCU (1), l'entraînement de l'eau de cristallisation des sels hydratés peut-être en effet réalisé au moyen d'un liquide organique bouillant, non miscible à l'eau, celle-ci étant dosée directement par lecture du volume du liquide séparé. La technique et l'appareil mis en œuvre sont d'ailleurs tout à fait analogues à ceux qui ont été préconisés par de nombreux auteurs, en vue de déterminer la teneur en eau dans diverses substances industrielles, telles que : pâte de bois, savons, goudrons, etc...

a) EMPLOI DU XYLÈNE. — Le xylène est le dissolvant le plus généralement utilisé à cet effet. Le mode opératoire suivi est décrit ci-après :

5 à 10 gr. de sel cristallisé sont introduits dans un ballon d'une capacité de 250 cm³ avec 100 cm³ de xylène. Le col du ballon est fermé par un bouchon de liège entouré de papier d'étain (2) et traversé par un tube de verre coudé qui aboutit à la partie supérieure d'un tube vertical de faible diamètre, gradué en 1/20 de cm³. Ce dernier, d'une contenance de 7 cm³, est surmonté d'un réfrigérant également vertical (fig. 8).

Le ballon est chauffé au bain de sable, de manière à maintenir le xylène en ébullition : les vapeurs entraînées se condensent dans le réfrigérant, et le distillat s'accumule dans le tube gradué ; l'eau n'étant pas miscible avec le xylène se sépare à la partie inférieure. Lorsque le niveau du xylène atteint la tubulure qui met le tube gradué en communication avec le ballon, l'excès du liquide organique s'écoule dans le ballon, et l'opération se poursuit ainsi jusqu'à ce que la déshydratation soit terminée. Le terme est atteint lorsque le volume d'eau recueilli n'augmente plus, soit, dans le cas présent, avec 2 heures 1/2 de chauffe. Après refroidissement, on lit le volume d'eau obtenu, et on en déduit le poids correspondant.

(1) CERCHEZ et PANAITESCU, *B. S. C.*, 1933, 4^e s., t. 53, p. 243.

(2) ERDMANN (*Jahrbuch des Halbschem Verbandes*, 1924, 4 Lief 2, p. 380) a montré la nécessité de cette précaution pour obtenir des résultats non entachés d'erreur.

D'autre part, le sel déshydraté contenu dans le ballon, et séparé du xylène par filtration et essorage, peut être analysé.

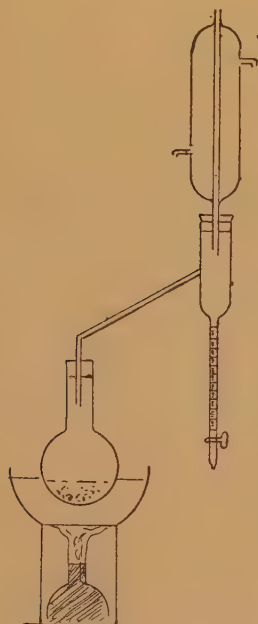


FIG. 8.

L'application de cette technique a conduit aux résultats indiqués ci-dessous :

	<u>A</u>	<u>B</u>
Prise d'essai en $\text{CH}^3\text{AsO}^3\text{Na}^2, 6 \text{ OH}^2$...	5 gr. 7700	6 gr. 1345
Volume d'eau recueilli.....	2 cm ³ 05	2 cm ³ 2
Volume d'eau théorique, correspondant à la déshydratation totale	2,13	2,27

Cette expérience montre que, dans les conditions expérimentales suivies, la totalité de l'eau de cristallisation du méthylarsinate hexahydraté a été entraînée. Il en résulte que le sel résiduaire doit être constitué par le sel anhydre, fait qui est confirmé par les déterminations suivantes :

	<u>A</u>	<u>B</u>
Prise d'essai	0 gr. 6663	0 gr. 2178
Après dessiccation à 150°	0 gr. 6632	0 gr. 2169
Méthylarsinate anhydre dosé	0 gr. 6659	0 gr. 2160

Ce procédé conduit donc à des résultats identiques à ceux obtenus par déshydratation du sel à l'étuve à 130°, température qui correspond au point d'ébullition du xylène. Cette constatation apporte une confirmation aux observations faites par les auteurs cités plus haut.

b) EMPLOI DU BENZÈNE. — Afin de rechercher si ce procédé pouvait, par déshydratation partielle, mettre en évidence les différents hydrates du méthylarsinate de sodium isolés précédemment à l'étuve, nous avons substitué au xylène d'autres liquides organiques à point d'ébullition moins élevé et judicieusement choisis, comme le benzène, l'éther de pétrole.

Le benzène bouillant à 80° devrait conduire, si la technique précédente est susceptible de généralisation, au sel à 2/3 de molécule d'eau, qui est stable à cette température.

Comme dans le cas décrit ci-dessus, nous avons déterminé le volume d'eau entraîné après 3 heures 1/2 d'ébullition, et effectué l'analyse du sel résiduel.

Les résultats trouvés sont donnés ci-après :

	<u>A</u>	<u>B</u>
Prise d'essai en $\text{CH}^3\text{AsO}^3\text{Na}^2$, 6 OH ² ...	7 gr. 9492	5 gr. 7942
Volume d'eau recueilli.....	2 cm ³ 65	1 cm ³ 90
Volume d'eau théorique, correspondant à l'obtention du sel à 2/3 OH ²	2,62	1,91

Le benzène à l'ébullition permet donc effectivement d'éliminer la proportion d'eau nécessitée par la formation du sel à 2/3 de molécule d'eau.

Le sel résiduel répond lui-même à cette composition :

	A	B	Perte théorique pour sel à $2/3 \text{ OH}^2$
	—	—	—
Prise d'essai	2,4563 gr.	1,1448 gr.	
Après déshydratation à 150°	2,3094	1,0761	
D'où perte de poids	0,1469	0,0687	
Soit %	5,94	6,00	6,12

Cet essai permet de croire que le procédé est susceptible de généralisation en vue de la détermination des hydrates d'un sel.

c) EMPLOI DE L'ÉTHER DE PÉTROLE. — L'éther de pétrole, dont le point d'ébullition n'est pas fixe, peut toutefois servir, par application de la méthode précédente, à enlever l'eau de cristallisation des sels hydratés entre des limites de température déterminées. On peut obtenir, en distillant l'éther de pétrole du commerce, une échelle de liquides organiques pour lesquels les températures d'ébullition de chaque fraction vont en s'élevant graduellement.

Nous avons utilisé deux échantillons d'éther de pétrole : l'un bouillant entre 40° et 50° , l'autre entre 50° et 60° , choisis de telle façon qu'étant donné les conditions de stabilité déjà connues des différents hydrates du méthylarsinate de sodium, le sel à six molécules d'eau ne se déshydrate pas au sein du premier, et conduise au pentahydrate par l'emploi du deuxième.

Pour ces opérations, il est nécessaire d'adjoindre à l'appareil précédemment décrit un thermomètre, dont le réservoir plonge entièrement dans le liquide organique, afin de noter la température à laquelle est porté le sel à déshydrater.

1^o *Ether de pétrole bouillant entre 40° et 50° .* — La température d'ébullition est d'abord de 40° , puis, en raison de la distillation de la partie la plus volatile du liquide, elle s'élève progressivement jusqu'au moment où le tube gradué est rempli de distillat, et se maintient alors pendant tout le temps de l'opération à $43-44^\circ$.

Après huit heures d'ébullition, nous n'avons pas constaté la présence d'eau dans le tube gradué. D'autre part, l'analyse

du sel résiduel a montré que ce dernier était constitué par l'hexahydrate.

	A	B	Perte théorique pour l'hexahydrate
	gr.	gr.	
Prise d'essai	2,1284	2,5590	
Après déshydratation à 150°	1,3403	1,6130	
D'où perte de poids	0,7881	0,9460	
Soit %	37,02	37,95	36,98

2° *Ether de pétrole bouillant entre 50° et 60°.* — La température d'ébullition initiale du liquide croît rapidement, puis se fixe à 52°-53°. Des gouttelettes d'eau sont entraînées par distillation prolongée à reflux. Après huit heures, la quantité d'eau recueillie, et condensée dans le tube gradué, n'augmente plus. Les volumes lus pour deux essais sont respectivement les suivants :

	A	B
	20 gr. 0012	10 gr. 0515
Prise d'essai	1 cm ³ 20	0 cm ³ 60
Volume d'eau recueilli		
Volume d'eau théorique, correspondant à l'obtention du sel à 5 OH ²	1,24	0,62

L'analyse du résidu a permis de confirmer que l'hydrate formé est à cinq molécules d'eau.

	A	A	Perte théorique pour le pentahydrate
	gr.	gr.	
Prise d'essai	1,9515	2,2360	
Après déshydratation à 150°	1,3094	1,5010	
D'où perte de poids	0,6421	0,7350	
Soit %	32,90	32,87	32,84

Nous obtenons donc bien de cette façon, par ébullition vers 52°-53°, le pentahydrate, ce qui est en accord avec les résultats trouvés par déshydratation du sel sous l'influence de la chaleur.

De plus, l'emploi de l'éther de pétrole peut facilement servir à déterminer la température à partir de laquelle le sel com-

mence à se déshydrater. Pour cela il suffit de mettre dans l'appareil 200 cm³ d'éther bouillant de 40° à 60°. L'ébullition débute à 40°, monte jusqu'à 43° pour s'y maintenir, par suite de l'écoulement de l'excès de distillat dans le ballon. On laisse un temps suffisant à cette température, pour s'assurer qu'il n'y a pas d'eau entraînée. Puis, on élève la température d'ébullition du liquide organique, en faisant écouler le distillat contenu dans le tube gradué par le robinet situé à la partie inférieure. Cette opération a pour effet d'éliminer du ballon les fractions les plus volatiles de l'éther de pétrole. Après s'être fixé pendant une durée suffisante à cette nouvelle température d'ébullition, on recommence l'opération jusqu'à ce que l'on voie apparaître de l'eau à la partie inférieure du tube gradué. C'est ainsi qu'après avoir chauffé le méthylarsinate hexahydraté, d'abord à 43°, puis à 48°, pendant deux heures, il a pu être établi que l'eau d'hydratation n'est entraînée qu'à partir de 52°.

Il y a tout lieu de croire que l'utilisation de l'éther de pétrole, à cet effet, peut être généralisée.

Quoi qu'il en soit, le méthylarsinate hexahydraté chauffé au sein, soit du xylène (P. E. = 130°), soit du benzène (P. E. = 80°), soit de l'éther de pétrole (P. E. = 52°), à l'ébullition, fournit dans le premier cas le sel anhydre, dans le deuxième l'hydrate à 2/3 de molécule d'eau, et dans le troisième l'hydrate à cinq molécules d'eau, résultats identiques à ceux trouvés par déshydratation à l'étuve aux mêmes températures.

En résumé, au cours de ce chapitre nous avons :

- 1° établi que le méthylarsinate de sodium cristallisant au sein de sa solution saturée à la température ordinaire est l'hexahydrate ;
- 2° démontré que ce sel peut exister en outre sous d'autres états définis, à savoir : le pentahydrate, le sel à 2/3 de molécule d'eau, et le sel anhydre ;
- 3° fixé les conditions d'existence de chacun d'eux à l'état solide.

CHAPITRE IV

Décomposition du méthylarsinate de sodium dans le vide sous l'action de la chaleur.

Le méthylarsinate de sodium anhydre a été chauffé à l'abri de l'air à des températures régulièrement croissantes, de façon à saisir le processus de sa décomposition.

Nous avons, pour les essais, appliqué la méthode de fractionnement thermique préconisée par LEBEAU dans l'étude de la pyrogénéation des combustibles fossiles, des sucres et des hydrates de carbone (1).

Une prise d'essai est contenue dans une nacelle que l'on place à l'intérieur d'un tube de quartz transparent, fermé à une extrémité, et muni à l'autre d'un rodage intérieur; un autre tube, également en quartz, s'adapte à ce rodage. Nous nous sommes servi, pour chauffer la nacelle, d'un petit four électrique tubulaire à résistance métallique, que nous avons construit spécialement à cet effet, et dans lequel s'engage exactement le tube laboratoire.

L'appareil (fig. 9) comporte en outre deux condenseurs en cristal, et une trompe à mercure destinée à extraire les gaz produits au cours de la décomposition. Les diverses parties de l'appareil sont soudées entre elles, seule la canalisation de

(1) P. LEBEAU, *C. R.*, 1923, t. 177, p. 319, *Chimie et Industrie*, 1928, t. 19, n° 4 bis, p. 73. Voir également : *Chimie et Industrie*, 1925, t. 14, p. 10; *B. S. C.*, 1924, t. 35, p. 489; *B. S. C. de Belgique*, 1926, t. 35, p. 47.

quartz est reliée au reste du dispositif au moyen d'un joint en cire de Golaz.

Un tube barométrique, branché en dérivation, sert de manomètre. Enfin, le montage est en communication, à l'aide de robinets, avec une ampoule à anhydride phosphorique, dans le but de dessécher l'appareil, et avec un tube allant vers une trompe à eau et fonctionnant également comme rentrée d'air.

Le tube laboratoire, refroidi à la sortie du four électrique, est recouvert d'un anneau de papier filtre mouillé, et entre-tenu froid par un mince filet d'eau, en vue de condenser à cet endroit la totalité de l'arsenic.

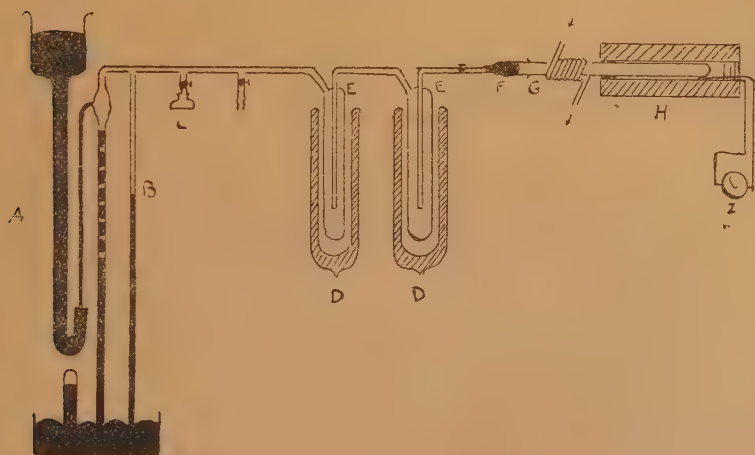


FIG. 9.

- A. Trompe à mercure.
- B. Tube barométrique.
- C. Ampoule à anhydride phosphorique.
- D. Vase de Dewar.
- E. Condenseur.
- F. Joint en cire de Golaz.
- G. Tube de quartz.
- H. Four électrique.
- I. Millivoltmètre.

La température du four, pendant la chauffe, a été déterminée, jusqu'à 450°, au moyen d'un thermomètre à mercure,

et au-dessus à l'aide d'un couple thermoélectrique platiné rhodié, spécialement étalonné avec un galvanomètre Carpentier.

Les expériences sont conduites de la façon suivante :

Une prise d'essai de 0 gr. 75 à 1 gr. environ de méthylarsinate à 6 molécules d'eau est desséchée à l'étuve à 150° dans la nacelle même que l'on introduira dans le tube de quartz.

On commence à faire le vide à l'aide de la trompe à eau, et l'on termine, pour le parfaire, au moyen de la trompe à mercure. Les condenseurs sont plongés dans un vase de Dewar rempli d'un mélange réfrigérant de neige carbonique et d'acétone, dont la température est de -80° afin de retenir les vapeurs pouvant prendre naissance au cours de la pyrogénéation. On isole alors de l'appareil l'ampoule à anhydride phosphorique, en fermant le robinet de communication. Le tube laboratoire est ensuite placé dans le four, dont la température est élevée progressivement.

EXPÉRIENCE I. — Dans une première expérience, nous avons chauffé la nacelle graduellement par paliers de 50° par heure.

Jusqu'à 300°, nous n'avons observé aucune production gazeuse, ni altération visible du sel ; celles-ci n'apparaissent que vers 330°, en même temps qu'un anneau métallique de couleur grise se dépose dans la partie du tube refroidie.

A 400°, le dégagement gazeux est plus abondant ; à 450° il est terminé.

Nous avons poursuivi la chauffe jusqu'à 600°, sans qu'il se produise de nouveaux gaz.

L'expérience a été alors arrêtée. Après refroidissement, nous avons enlevé le mélange réfrigérant entourant le condenseur : nous avons constaté, à l'intérieur de ce dernier, la présence de petits cristaux qui, par réchauffement, ont fourni, à la température ordinaire, des gouttelettes d'un liquide d'aspect huileux, formé par de l'eau, et un produit non mis-

cible. La dénivellation du mercure dans le tube barométrique indiquait dans l'appareil une tension de vapeur de 15 mm. environ.

Le mélange réfrigérant étant remis en place, on fait rentrer de l'air sec dans l'appareil. On sépare le condenseur du reste du montage par section des tubes de verre ; on ferme ensuite au chalumeau les orifices du condenseur.

Les différents produits ayant pris naissance au cours de cette expérience ont été analysés, après avoir été mesurés ou pesés, à savoir :

- 1^o les mélanges gazeux ;
- 2^o le résidu contenu dans la nacelle ;
- 3^o le produit déposé à la sortie du four ;
- 4^o le contenu du condenseur.

Les résultats analytiques concernant ces produits seront donnés plus loin, après la description des diverses expériences. Nous indiquerons seulement ci-après les volumes gazeux (1) recueillis aux deux températures de décomposition mentionnées plus haut :

*Prise d'essai : 1 gr. 1885 de sel hexahydraté
correspondant à 0 gr. 7508 de sel anhydre.*

	Volume gazeux dégagé	Volume gazeux dégagé par gr. de sel anhydre
A 350°	7 cm ³ 0	9 cm ³ 3
A 400°	34 cm ³ 1	45 cm ³ 3

Afin de mieux saisir le phénomène de décomposition en fonction de la température, à l'aide du fractionnement ther-

(1) Les volumes gazeux sont ramenés par correction de température et de pression à 0° et 760 mm. de mercure.

mique des gaz, nous avons effectué une nouvelle expérience en rapprochant l'intervalle des paliers de température.

EXPÉRIENCE II. — Nous avons chauffé la nacelle en élevant toutes les heures la température de 20 en 20 degrés, à partir de 300°, et en notant à chaque palier les volumes gazeux recueillis.

Les observations faites sont consignées ci-après :

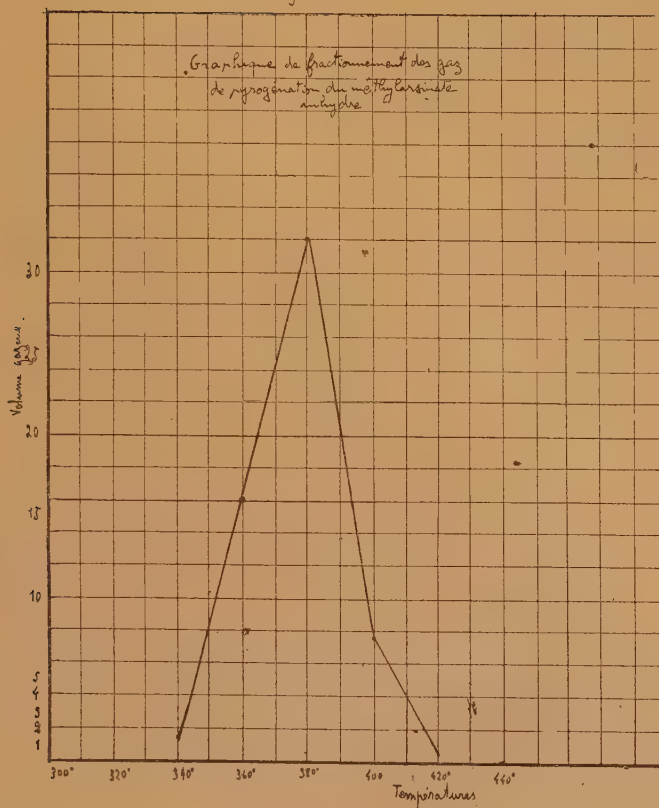
*Prise d'essai : 1 gr. 2890 de sel hexahydraté
correspondant à 0 gr. 8122 de sel anhydre.*

TABLEAU XVII.

Température	Observation	Volume gazeux recueilli	Volume gazeux par gr. de sel anhydre
300°	Aucun dégagement gazeux		
320°	Légère production gazeuse	cm ³ 0,29	cm ³ 0,36
340°		1,13	1,39
360°	Dépôt métallique à la sortie du four	13,10	16,10
380°		26,10	32,10
400°		6,10	7,50
420°		0,29	0,36
440°	Dégagement gazeux terminé.		

Un graphique (fig. 10), construit en portant en abscisse les températures, et en ordonnée les volumes gazeux calculés pour 1 gr. de sel anhydre (57 cm³ 8 en totalité), montre que le maximum de production a lieu à 380°.

Fig. 10



EXPÉRIENCES III, IV, V ET VI. — Ces essais ont été effectués à 370°-380°, température à laquelle la décomposition se produit rapidement, et qui a été atteinte une heure après le début de l'expérience.

Après deux heures de chauffe, le dégagement gazeux était complètement terminé.

Les prises d'essai, voisines de 1 gr., ont donné respectivement :

Exp. III		54 cm ³ de gaz par gr. de sel anhydre.
Exp. IV		54,2
Exp. V		54,2
Exp. VI		57,1

L'analyse des différents produits (gaz et solide), séparés ainsi qu'il a été dit plus haut, a été effectuée en suivant les modes opératoires décrits ci-après.

Analyse des produits séparés au cours de la décomposition.

1^o MÉLANGES GAZEUX. — Pour déterminer les constituants obtenus par la décomposition, nous avons suivi la technique préconisée par LEBEAU et DAMIENS (1).

Les volumes gazeux sont mesurés, à l'aide de jauges graduées, sur la cuve à mercure, dans les mêmes conditions de température et de pression. Leur mélange est d'abord séparé en deux fractions : l'une condensée à la température de l'air liquide, l'autre ne se condensant pas dans ce cas.

Dans la première portion peuvent se trouver : l'azote, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, le méthane et l'oxygène. La seconde peut contenir l'anhydride carbonique, les carbures acétyléniques, éthyléniques, et les carbures saturés autres que le méthane.

Le méthylarsinate de sodium ne renfermant pas d'azote dans sa molécule, la présence de ce gaz indiquerait une rentrée d'air accidentelle pendant les manipulations.

Après avoir déterminé le volume de ces deux portions, les différents constituants sont absorbés par des réactifs spécifiques de chacun d'eux.

a) *Analyse de la fraction non condensable par l'air liquide.*

Cette fraction est traitée par une solution alcaline de pyrogallol (2), en vue d'y rechercher l'oxygène. La présence de cet élément n'a jamais été constatée dans les gaz recueillis.

(1) LEBEAU et DAMIENS, *C. R.*, 1913, t. 156, p. 144, 325 et 557 ; *Ann. phys. chim.*, 1917 (9), t. 8, p. 221.

(2) Solution de pyrogallol à 25 % à laquelle on ajoute, au moment du besoin, un volume égal de lessive de potasse à 60 %.

Le mélange gazeux est ensuite agité longuement avec 1 cm³ de réactif cuivreux de LEBEAU et BEDEL (1), pour déterminer la quantité d'oxyde de carbone.

Après séparation de ce composé, la partie restante, contenant le méthane et l'hydrogène, est introduite dans un eudiomètre avec un volume connu d'oxygène. On fait passer l'étincelle électrique : il y a formation d'eau et d'anhydride carbonique. On en déduit par calcul les quantités respectives de méthane et d'hydrogène (2), et celle d'anhydride carbonique est déterminée par absorption au moyen d'une solution de potasse à 40 %. La proportion d'eau à l'état gazeux correspond à la différence entre les volumes de gaz avant et après explosion.

b) *Analyse de la fraction condensable par l'air liquide.*

Cette seconde fraction est mise en contact avec de la potasse en solution à 40 %, qui absorbe l'anhydride carbonique et les gaz acides.

L'arséniure d'hydrogène est fixé par une solution acide d'acétate de cadmium (3). Les carbures acétyléniques ont été recherchés en employant comme réactif l'iodomercurate de potassium (4) : dans aucun cas, il n'a été possible de caracté-

(1) Composition du réactif cuivreux de LEBEAU et BEDEL. On agite le mélange suivant :

Oxyde cuivreux	5 gr.
β-naphtol	10 gr.
Acide sulfurique à 66° Bé	100 gr.

(2) Volume du CH⁴ = Volume du CO².

$$\text{Volume d'H} = \frac{2 \times \text{vol. d'OH}^2 \text{ à l'état gazeux} - \text{vol. du CO}^2 \times 4.}{3}$$

(3) Composition du réactif à l'acétate de cadmium (VILMET, Thèse Doct. ès sciences, Paris, 1929, p. 92).

Acétate de cadmium	8 gr.
Eau distillée	10 gr.
Acide acétique	1 goutte

(4) Composition du réactif iodomercurique de LEBEAU et DAMIENS :

Iodure mercurique	25 gr.
Iodure de potassium	30 gr.
Eau distillée	100 gr.

Alcalinisé par une pastille de potasse immédiatement avant l'usage.

riser leur présence. Il en a été de même pour les carbures éthyléniques supérieurs, qui sont décelés par l'acide sulfurique à 63°Bé.

Finalement, on se sert du réactif cuivreux de LEBEAU et BEDEL pour absorber l'éthylène. Si, en dernier lieu, il reste un résidu de gaz, il sera constitué par des carbures saturés supérieurs autres que le méthane.

Les résultats numériques de l'analyse des mélanges gazeux recueillis dans nos diverses expériences (volumes gazeux exprimés en cm^3 par gramme de méthylarsinate anhydre, composition centésimale des gaz) sont réunis dans le tableau XVIII.

TABLEAU XVIII.

Exp.	Température	Volume gazeux de chaque fraction	Composition centésimale des gaz						
			H	CH ⁴	Saturés sup.	C ² H ⁴	CO	CO ²	AsH ³
		cm^3							
I	350°	9,3	5,4	86,5	0	1,6	5,5	0,9	0,1
	400°	45,3	5,2	85,2	1,8	0,8	1,9	3,7	0,7
Volume total		54,6	5,2	85,5	1,5	0,9	2,5	3,2	0,6
II	320°	0,4	—	—	0	0	—	87,5	0
	340°	1,4	13,0	79,8	—	—	3,6	—	—
	360°	16,1	6,6	88,3	1,4	1,2	1,8	0,2	0,3
	380°	32,1	8,1	84,7	0,9	0,9	1,6	0,2	0,3
	400°	7,5	14,4	82,6	0,5	0,7	1,2	0,2	0,3
	420°	0,4	35,5	35,5	—	—	29,0	—	—
Volume total		57,9	8,7	84,3	0,9	0,9	1,8	0,2	0,3

TABLEAU XIX.

Exp.	Volume gazeux total par gr. de méthylarsinate anhydre	Composition centésimale des gaz						
		H	CH ⁴	Saturés sup.	C ² H ⁴	CO	CO ²	AsH ³
	cm^3							
I	54,6	5,2	85,5	1,5	0,9	2,5	3,2	0,6
II	57,9	8,7	84,3	0,9	0,9	1,8	0,2	0,3
III	54,0	8,0	89,4	0,6	0,7	0,7	0,2	0,3
IV	54,2	9,4	85,2	0,9	1,6	1,0	1,2	0,7
V	54,2	7,9	86,1	0,4	1,1	2,2	1,6	0,5
VI	57,1	8,2	85,3	0,5	1,1	2,4	2,3	0,1

Les deux premières expériences ont été effectuées en fractionnant les gaz par paliers de températures (voir tableau XVIII), les suivantes ont été poursuivies à température constante (380°).

Des résultats ci-dessus, il ressort que le dégagement gazeux produit par la décomposition du méthylarsinate, sous l'action de la chaleur, est sensiblement constant dans les différentes expériences. Il est formé essentiellement de méthane, accompagné surtout d'une quantité d'hydrogène correspondant environ au dixième du volume du gaz précédent.

Les autres constituants gazeux caractérisés (CO , CO^2 , C^2H^4) n'existent qu'en proportion très faible, et doivent prendre naissance au cours de réactions secondaires pendant la pyrogénéation.

2° RÉSIDU CONTENU DANS LA NACELLE. — Le résidu restant dans la nacelle en fin de chaque expérience se présente sous l'aspect d'un produit non fondu, de couleur noire. Son poids, rapporté à 1 gr. de méthylarsinate anhydre, a été respectivement de :

	gr.
I	0,7861
II	0,7843
III	0,7355
IV	0,7691
V	0,7820
VI	0,7810

Traitée par l'eau, cette substance est scindée en deux parties : l'une insoluble, constituée par une matière noire; l'autre, facilement soluble, formant la presque totalité de la masse qui ont été analysées.

a) Analyse du produit insoluble dans l'eau.

Le produit noir insoluble dans l'eau a été séparé par filtration, lavé, desséché à poids constant, et pesé. Il est difficilement attaquant à froid par l'acide sulfurique, par l'acide azotique, et même par l'eau régale. Par contre, un mélange

acide sulfurique et acide azotique fumant l'attaque au bain-marie, sans laisser de résidu après évaporation à sec. Ce corps est entièrement combustible; en outre, chauffé avec de l'oxyde de cuivre, il donne un gaz qui a été caractérisé comme étant de l'anhydride carbonique.

Ces propriétés nous permettent de penser que l'on se trouve en présence de carbone. La vérification de la nature de ce corps a été faite par combustion sur un poids suffisant du mélange de ces résidus.

	<u>I</u>	<u>II</u>
	gr.	gr.
Prise d'essai.....	0,0326	0,0239
Carbone %	97,25	97,79
Hydrogène %	1,19	0,93

Les quantités de ce résidu noir, obtenues dans les différentes expériences, et rapportées à 1 gr. de méthylarsinate anhydre, sont indiquées ci-après :

	gr.
I	0,0235
II	0,0237
III	0,0168
IV	0,0220
V	0,0294
VI	0,0216

b) *Analyse de la partie soluble dans l'eau.*

La partie soluble a été étendue à un certain volume, pour que l'on puisse, dans des portions aliquotes, opérer les essais et les dosages nécessaires.

Cette solution est alcaline au tournesol. Pensant qu'elle pouvait contenir un carbonate, nous l'y avons recherchée : traitée par de l'acide sulfurique dilué, et chauffée dans un tube à essai muni d'un tube à dégagement plongeant dans l'eau de chaux, nous n'avons pas constaté le moindre trouble, indiquant la présence d'anhydride carbonique.

L'azotate d'argent produit un précipité rouge brique

d'arséniate d'argent, soluble dans l'acide azotique étendu et dans l'ammoniaque. La mixture magnésienne donne un précipité cristallin d'arséniate ammoniaco-magnésien. L'arsenic y est donc sous forme d'arséniate.

Pour rechercher l'arsenic trivalent, en présence d'arsenic pentavalent, nous avons traité la solution acidulée par l'acide sulfhydrique à froid : il n'y a pas eu de précipité immédiat. D'autre part, nous n'avons pas constaté de dégagement d'hydrogène arsenié, en ajoutant à la solution de la soude et de l'aluminium. Enfin, la liqueur ne réduit pas à l'ébullition une solution alcaline de sulfate de cuivre en oxyde cuivreux.

Ces réactions que donne l'arsenic trivalent étant négatives prouvent l'absence d'arsénite de sodium dans le résidu de la pyrogénéation.

Afin de confirmer la présence d'arséniate de sodium, nous avons dosé l'arsenic dans la solution, par la méthode de FLEURY déjà indiquée, et le sodium à l'état de sulfate par la technique employée précédemment, après élimination de l'arsenic par l'acide sulfhydrique.

Les résultats de ces déterminations sont consignés dans le tableau XX.

TABLEAU XX.

Expérience	Poids du résidu soluble par gr. de méthylarsinate anhydre	Composition centésimale du résidu		Rapport $\frac{\text{As}}{\text{Na}}$ trouvé	Rapport $\frac{\text{As}}{\text{Na}}$ théorique dans AsO_4Na^3
		As	Na		
I	0,7626	35,37	32,79	1,08	1,09
II	0,7606	34,07	33,15	1,03	
III	0,7187	34,21	34,78	0,98	
IV	0,7471	32,32	33,45	0,97	
V	0,7526	32,68	33,66	0,97	
VI	0,7594	34,37	32,72	1,05	

Parmi les différents composés définis d'arsenic et de sodium, c'est l'arséniate trisodique qui contient le moins d'arsenic.

L'examen des chiffres précédents établit que, non seulement tout l'arsenic doit se trouver dans le résidu sous forme

d'arséniate trisodique, mais qu'il existe, par rapport à ce dernier élément, un léger excès de sodium, vraisemblablement à l'état de soude libre, étant donné que l'analyse qualitative ne révèle pas la présence de carbonate. La quantité de soude libre a été déduite d'un dosage alcalimétrique. Il est possible, en effet, de doser un arséniate en solution à l'aide d'une liqueur acide, et d'un indicateur comme le rouge Congo et l'hélianthine. C'est ainsi que le passage de l'arséniate disodique, $\text{AsO}_4\text{Na}_2\text{H}$, à l'arséniate monosodique, AsO_4NaH_2 , est indiqué par le virage du rouge au mauve du rouge Congo.

Il en résulte que le volume de liqueur sulfurique N/10, ajouté à la solution à titrer pour obtenir le virage, correspond, d'une part, à la transformation de l'arséniate trisodique en arséniate monosodique, et, d'autre part, à la saturation de la soude libre. Connaissant la quantité d'arsenic contenue dans le résidu, il est facile de calculer le poids correspondant d'arséniate trisodique, ainsi que le volume de solution d'acide sulfurique N/10 nécessaire théoriquement à la formation du dérivé monosodique. La différence entre ce dernier et le volume trouvé expérimentalement équivaut à la quantité de soude libre.

Les résultats trouvés, exprimés par gramme de résidu soluble et par gramme de méthylarsinate anhydre, sont donnés ci-dessous :

TABLEAU XXI.

Expérience	As dans la prise d'essai	Poids exprimé en AsO_4Na_3	NaOH libre	Somme $\text{AsO}_4\text{Na}_3 +$ NaOH	Poids du résidu soluble
I	0,2691	0,7471	0,0104	0,7575	0,7626
II	0,2590	0,7188	0,0135	0,7323	0,7606
III	0,2459	0,6810	0,0352	0,7162	0,7187
IV	0,2415	0,6689	0,0432	0,7121	0,7471
V	0,2459	0,6826	0,0360	0,7186	0,7526
VI	0,2610	0,7237	0,0332	0,7569	0,7594

La somme (arséniate trisodique + soude) devrait correspondre à la totalité du résidu soluble. Le tableau précédent

montre que, sur six analyses de la partie soluble, les résultats présentent une concordance remarquable dans trois cas, entre le poids déduit de la partie soluble et la somme $\text{AsO}^4\text{Na}^3 + \text{NaOH}$ trouvée par l'analyse. Dans les autres cas, ces deux quantités diffèrent de 4,7 % au maximum et de 4,5 % au minimum, en raison de la fixation facile d'eau sur le produit. Nous croyons que les erreurs sont dues à des expériences moins précises, et que l'on peut admettre, ou la composition moyenne suivante :

AsO^4Na^3	0 gr. 7037
NaOH	0 gr. 0286

ou, peut-être plus exactement, la moyenne des trois expériences concordantes :

AsO^4Na^3	0 gr. 7173
NaOH	0 gr. 0263

3° PRODUIT DÉPOSÉ A LA SORTIE DU FOUR. — Ce produit possède l'aspect de l'arsenic : il se présente en partie sous forme de cristaux brillants, gris d'acier, et en partie sous forme de poudre noire. Insoluble dans l'eau et l'acide chlorhydrique, ce corps se dissout dans l'acide azotique concentré. Nous avons pesé le produit total avant dissolution dans l'acide azotique ; nous avons chassé l'acide par évaporation à sec, et repris le résidu par l'eau. L'arsenic a été dosé dans cette solution par le procédé iodométrique.

Les résultats analytiques, rassemblés ci-après, montrent que le dépôt est composé uniquement d'arsenic métalloïdique.

	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>
(Par gramme de méthylarsinate anhydre décomposé).						

	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
Poids du corps	0,1110	0,1199	0,1170	0,1215	0,1149	0,1202
Arsenic dosé	0,1111	0,1204	0,1172	0,1207	0,1152	0,1212

4° CONTENU DES CONDENSEURS. — Les condenseurs, séparés de l'appareil ainsi qu'il a été indiqué plus haut, ont été

pesés. Leur contenu a fait l'objet d'un dosage d'arsenic. A cet effet, nous l'avons traité par un mélange sulfonitrique dans le condenseur même, refroidi à -80° pour éviter pendant l'opération toute évaporation du produit qu'il renferme. Après transvasement du liquide dans un ballon de Kjeldhal, la destruction de la matière organique a été continuée comme à l'ordinaire, et l'arsenic dosé par iodométrie. Les condenseurs ont été pesés à nouveau après séparation du contenu, le poids de ce dernier en a été déduit. Les résultats trouvés sont donnés ci-après :

	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
Poids du produit	0,0702	0,0935	0,1081	0,1085	0,1002	0,0572
As % du produit	37,94	29,20	38,75	40,91	45,00	34,79

Dans une expérience spéciale, nous avons recueilli le liquide arsenical formé, et essayé de le caractériser. C'est, à la température ordinaire, un produit d'aspect huileux, fumant légèrement à l'air et d'odeur fortement alliagée. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool éthylique, l'éther et l'acétone.

La dissolution d'une petite quantité de ce liquide dans le minimum d'acétone à peine chargée d'eau conduit, par agitation prolongée sur la cuve à mercure avec de l'oxygène ou de l'eau oxygénée en excès, à la formation d'un précipité soluble dans l'eau. La solution recueillie, évaporée au bain-marie, laisse un résidu solide blanc, présentant les réactions de l'acide cacodylique. Le liquide huileux, retenu dans le condenseur, apparaît donc comme constitué essentiellement par un mélange de cacodyle et d'oxyde de cacodyle.

De cette étude, on peut conclure que la décomposition du méthylarsinate anhydre sous l'action de la chaleur dans le vide commence dès la température de 320° , et se poursuit très rapidement vers 380° . Elle conduit principalement à la production d'arséniate trisodique, à une sublimation d'arsenic libre, et à un dégagement gazeux constitué essentiellement par du méthane accompagné d'une certaine proportion

d'hydrogène. On trouve en outre, dans le résidu, du carbone et une petite quantité de soude libre. Le liquide recueilli dans le condenseur est formé par un mélange d'eau et d'une matière d'aspect huileux, riche en dérivés du cacodyle.

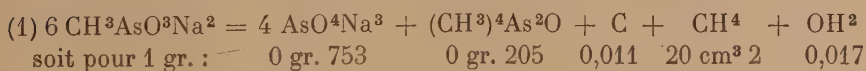
Le tableau suivant donne les proportions respectives des principaux produits résultant de la décomposition de 1 gramme de méthylarsinate au cours des différentes expériences entreprises.

TABLEAU XXII.

Arséniate trisodique	Soude	Arsenic libre	Carbone du résidu	Méthane		Hydrogène	Arsenic dans le condenseur	Oxyde de cacodyle déduit du poids d'As	Eau par différence
				en volume	en poids				
				cm ³	gr.	cm ³			
0,7471	0,0104	0,1111	0,0235	46,7	0,0333	2,8	0,0266	0,0399	0,0303
0,7188	0,0135	0,1204	0,0237	48,7	0,0348	5,1	0,0273	0,0409	0,0526
0,6810	0,0352	0,1172	0,0168	48,3	0,0345	4,3	0,0419	0,0628	0,0453
0,6689	0,0432	0,1207	0,0220	46,2	0,0330	5,0	0,0444	0,0666	0,0419
0,6826	0,0360	0,1152	0,0294	46,7	0,0333	4,3	0,0451	0,0676	0,0326
0,7237	0,0332	0,1212	0,0216	48,7	0,0348	4,6	0,0199	0,0298	0,0274

L'équation représentative de la décomposition du méthylarsinate de sodium anhydre, sous l'influence de la chaleur et dans le vide, apparaît comme complexe, en raison des nombreuses réactions secondaires qui peuvent se produire au cours de la pyrogénéation.

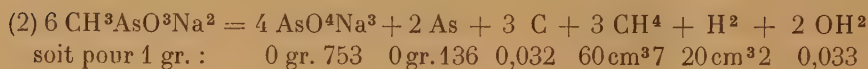
Cependant, il semble bien que la réaction initiale rendant compte du phénomène soit la suivante :



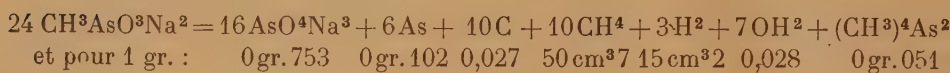
Celle-ci, par suite de la décomposition à l'état naissant de la majeure partie de l'oxyde de cacodyle, selon la formule :



conduirait à une relation qui est susceptible de représenter la réaction vers laquelle tend le système :



Les chiffres trouvés expérimentalement concordent en moyenne assez exactement avec une formule déduite de la superposition des deux précédentes, avec prédominance marquée de la deuxième :



En réalité, celle-ci n'est qu'une représentation approchée, car elle ne peut tenir compte de la présence, dans le mélange gazeux, de petites quantités de différents composés, en particulier d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique, non plus que de la formation de soude libre aux dépens de l'arséniate trisodique, fait vraisemblablement lié à une réduction de ce dernier par une fraction de l'hydrogène, avec production d'arsenic libre. Il ne s'agit d'ailleurs que de réactions secondaires affectant, dans une très faible proportion, la décomposition principale.

Conclusions.

De l'ensemble des recherches que nous venons d'exposer, il résulte que :

1° Le méthylarsinate de sodium obtenu, soit par refroidissement et cristallisation à la température ordinaire d'une solution aqueuse saturée chaude, soit par précipitation d'une liqueur aqueuse au moyen d'alcool, est un produit cristallisé, constitué par l'hydrate à six molécules.

2° L'hexahydrate est le sel stable à la température ordinaire ; il renferme 25,65 % d'arsenic et 36,98 % d'eau. Les échantillons du commerce que nous avons examinés répondent tous à cet état d'hydratation.

3° L'étude critique de quelques procédés de dosage de l'arsenic, appliquée à l'analyse de ce sel, nous a permis d'apporter une modification rendant rigoureux le mode du titrage inscrit à la Pharmacopée.

4° Le sel hexahydraté pur a fait l'objet d'une étude systématique en vue d'établir ses principales propriétés : solubilité, stabilité à diverses températures.

5° La solubilité dans l'eau a été déterminée entre -6° , point eutectique de la solution et $+170^{\circ}$. La courbe corres-

pondante présente trois points d'inflexion situés vers 64°, 128° et 139°, et par conséquent laisse supposer l'existence du méthylarsinate sous quatre états différents que nous avons pu mettre en évidence : hexahydrate, pentahydrate sel à 2/3 de molécule d'eau et sel anhydre.

Quel que soit son degré d'hydratation, ce composé ne se dissout pratiquement pas, soit à chaud, soit à froid, dans l'éther, l'acétone, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone, l'alcool amylique, le benzène, le toluène et les huiles de vaseline, d'olive et d'arachide.

Dans l'alcool éthylique absolu, la solubilité est très faible ; celle-ci, après être passée par un minimum pour l'alcool à 96°, croît à mesure que le degré alcoolique s'abaisse.

L'alcool méthylique et la glycérine dissolvent assez abondamment le méthylarsinate de sodium ; la courbe de solubilité du sel anhydre dans l'alcool méthylique absolu présente un maximum de solubilité pour une température voisine de 23°.

6° L'étude de la déshydratation du sel cristallisé, effectuée à la température du laboratoire et à la pression ordinaire, en présence d'acide sulfurique à diverses concentrations, a permis de fixer les conditions d'existence des différents hydrates. La dessiccation de l'hexahydrate à la température ordinaire, en présence d'acide sulfurique concentré, et dans le vide, fournit un sel à 2/3 de molécule d'eau, alors que, dans les mêmes conditions, l'anhydride phosphorique permet la déshydratation totale.

7° Par chauffe progressive à l'étuve, l'hexahydrate perd de l'eau, et conduit dans certains intervalles de température aux mêmes hydrates que ceux signalés ci-dessus, et finalement au sel anhydre.

La température de déshydratation totale du sel cristallisé est voisine de 130°. Le sel anhydre ainsi obtenu ne s'altère

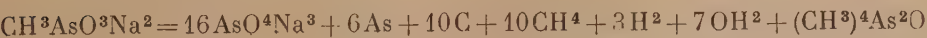
pas jusqu'à 200°. Maintenu à l'air, à la température ordinaire, ce dernier reprend rapidement l'eau qu'il a perdue, et donne naissance à nouveau à l'hexahydrate.

8° La déshydratation de l'hexahydrate a été également obtenue par un autre procédé, basé sur l'entraînement de l'eau de cristallisation dans un appareil spécial, au moyen de divers liquides organiques bouillants, non miscibles à l'eau. En utilisant des dissolvants à points d'ébullition judicieusement choisis, tels que le xylène (P. E. = 130°), le benzène (P. E. = 80°), l'éther de pétrole (P. E. = vers 52°), il nous a été possible de préparer ainsi les hydrates dont l'existence avait été reconnue.

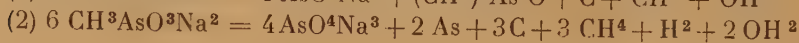
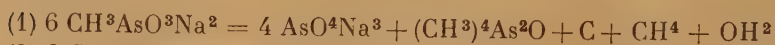
Dans aucun cas, nous n'avons obtenu l'hydrate à deux molécules d'eau, signalé en 1902 par Armand GAUTIER et par ADRIAN.

9° Sous l'action de la chaleur, le méthylarsinate anhydre commence à s'altérer à l'air vers 230°, en dégageant une faible odeur alliagée. Dans le vide, la décomposition n'apparaît qu'à une température voisine de 320°, et se poursuit rapidement vers 380°. Elle donne naissance à une sublimation importante d'arsenic libre, et à un dégagement gazeux constitué par 90 % environ de méthane, le reste du mélange étant formé surtout d'hydrogène. Il y a, en outre, production d'une petite quantité d'un liquide huileux, riche en dérivés du cacodyle. Quant au résidu, il contient principalement de l'arséniate trisodique, accompagné d'une faible proportion de carbone.

La pyrogénéation du sel anhydre dans le vide est complexe, en raison des nombreuses réactions secondaires qui peuvent se produire ; cependant, l'ensemble du phénomène se traduit assez exactement par l'équation suivante :



déduite de la superposition des deux formules types données ci-après :



avec prédominance marquée de la deuxième.

Vu, bon à imprimer :

Vu : le Président de la thèse,

P. LEBEAU.

Vu : le Doyen de la Faculté,

PAUL GUÉRIN.

Vu et permis d'imprimer :

le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

626. — Imp. de la Faculté de Médecine, Jouve et Cie, 15, rue Racine, Paris. — 3-34
